



Dora Alexandra dos Santos Pereira

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Implementação e Validação de um Método Analítico para Determinação de Carbono Orgânico Total

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Doutora Cidália Torre Abreu, *The Navigator
Company*

Co-orientador: Professor Doutor Mário Eusébio, FCT-
UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Maria Rôla Coelho

Arguente: Professor Doutor Marco Richter Gomes da Silve

Vogal: Doutora Maria Cidália Ferreira da Torre Abreu



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2016

Dora Alexandra dos Santos Pereira

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Implementação e Validação de um
Método Analítico para Determinação de
Carbono Orgânico Total**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Doutora Cidália Torre Abreu, *The Navigator
Company*

Co-orientador: Professor Doutor Mário Eusébio, FCT-
UNL

Setembro 2016

Implementação e Validação de um Método Analítico para Determinação de Carbono Orgânico Total

Copyright © 2016 Dora Alexandra dos Santos Pereira

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

À minha irmã
Ao meu cunhado
À minha sobrinha

Agradecimentos

A elaboração desta dissertação foi possível através da parceria estabelecida entre a FCT-UNL e a *The Navigator Company*, SA, que permitiu a realização do estágio curricular com vista à consolidação de conhecimentos adquiridos ao longo do percurso académico. Este estágio pode ser realizado atendendo à disponibilização dos analisadores de TOC, da *Shimadzu* o modelo TOC-L com amostrador automático, e da *General Electric* o modelo *Sievers Innovox*, por parte das empresas fornecedoras dos mesmos, a Izasa e a Interface, respetivamente.

À Doutora Cidália Abreu a oportunidade de realização do estágio e a proposta de um trabalho desafiador, bem como a disponibilidade para apoio e esclarecimento de dúvida durante o estágio.

Ao Professor Doutor Mário Eusébio, a sua disponibilidade desde a procura do estágio, acompanhamento, esclarecimento de dúvidas e contribuições para o enriquecimento deste trabalho.

À Engenheira Clara Candeias, a confiança depositada nas minhas capacidades para a realização deste trabalho, os conhecimentos transmitidos, a orientação no trabalho, a disponibilidade para a revisão completa da dissertação e a afeição durante todo o estágio.

Aos meus colegas do laboratório central, que me acolheram, integraram e acompanharam neste percurso, partilhando também a sua experiência e contribuindo para a minha aprendizagem.

Um especial agradecimento ao Bruno Alves e Bruno Almeida pelas discussões enriquecedoras e esclarecimento de dúvidas. A este último pela disponibilidade para a revisão integral desta dissertação.

À minha família, a minha irmã, o meu cunhado e a minha sobrinha, que me apoiaram não só neste estágio mas ao longo do meu percurso académico, em cada teste, exame ou apresentação. Por me terem dado força e acreditado em mim, fazendo-me lutar pelo meu futuro.

A todos, muito obrigada.

Resumo

A presente dissertação consiste na implementação e validação de um método analítico para determinação de carbono orgânico total (*total organic carbon* – TOC), em águas do processo e residuais, na indústria da pasta e do papel.

Visa também encontrar uma correlação entre os resultados de TOC e os de carência química de oxigénio (CQO) e a comparação entre os custos destes dois ensaios.

A legislação ambiental estabelece parâmetros da qualidade dos efluentes líquidos domésticos e industriais, de modo a que a sua descarga no meio ambiente possa ocorrer sem impacto significativo, sendo o CQO um desses parâmetros legislados e controlados regularmente. A *The Navigator Company* tem um controle rigoroso sobre os efluentes líquidos que produz.

No processo *Kraft* utilizado no cozimento da madeira obtém-se pasta (fibras celulósicas) para produzir papel. Esta possui uma cor acastanhada devido aos compostos cromóforos de natureza orgânica provenientes da madeira. Numa etapa posterior ao cozimento procede-se à separação entre as fibras e o líquido (lavagem da pasta). Este líquido contém essencialmente compostos orgânicos. Assim, é importante ter um controle sobre a concentração de matéria orgânica nos líquidos das várias fases do processo. Por outro lado, o líquido que acompanha a fibra no branqueamento consome químicos que deveriam ser usados exclusivamente para o branqueamento das fibras, o que se traduz num acréscimo de custos.

O CQO é utilizado para quantificar matéria orgânica, no entanto, é dispendioso, demorado e gera resíduos prejudiciais ao ambiente necessitando estes de tratamento específico. Por sua vez, o TOC é uma medida direta da quantidade de matéria orgânica, sendo este método mais económico, rápido e sobretudo não gera resíduos perigosos. A determinação de TOC na corrente resultante da lavagem da pasta e nos efluentes permite controlar a eficiência do processo de lavagem da pasta e a qualidade dos efluentes.

O método de determinação de TOC foi validado pelo cumprimento de todos os critérios de aceitação dos vários parâmetros de validação considerados, entre os quais a linearidade, onde se obtiveram curvas de calibração com coeficiente de determinação iguais ou superiores a 0,999, a precisão, onde o coeficiente de variação é inferior a 2 % e a veracidade em termos de *bias*, onde se obtiveram recuperações de 100 ± 10 %, para os efluentes tratados e os líquidos de lavagem da pasta. Obtiveram-se coeficientes de determinação TOC vs CQO superiores a 0,9 nas matrizes estudadas. A avaliação económica estimou uma redução de custos de 22 %.

Palavras-chave: TOC, CQO, validação, efluentes líquidos, processo *Kraft*, pasta e papel.

Abstract

The present dissertation consists in the implementation and validation of an analytical method for determination of total organic carbon (TOC), in process water and effluents in the pulp and paper industry.

It also aims to find a correlation between TOC and the chemical oxygen demand method (COD) and the comparison between both costs of these two tests.

Environmental legislation requires quality parameters of the domestic and industrial wastewaters, so that its discharge environment can occur without significant impact, and the COD of these parameters monitored regularly.

The *The Navigator Company* has a strict control on the treatment of effluents produces.

In the Kraft process used in the cooking of wood is obtained pulp (cellulosic fibers) to produce paper. This has a brownish color due to the organic nature of chromospheres compounds wood. In a later stage the cooking proceeds to the separation of the liquid fiber (pulp washing). Thus, it is important to have control over the concentrations of organic matter in the liquid of the various stages of the process. On the other hand, the liquid accompanying the fiber consumes bleaching chemicals that should be used exclusively for bleaching the fibers, which results in a costs adding.

The COD has been utilized to quantify organic matter, however, it's expensive, slow and produces hazardous waste to the environment, that requires special elimination. In the other hand, the TOC is a direct measure of the amount of organic matter, this method being is more economical, fast and especially does not generate hazardous waste. The determination of TOC in the pulp washing and effluents controls the efficiency of process and the quality of the effluents.

The TOC determination method was validated through compliance with all acceptance criteria of several considered validation parameters, including linearity, on which were obtained calibration curves with coefficients of determination equal to or greater than 0,999, accuracy, where the coefficient of variation is lower than 2 %, and the trueness in terms of bias, in which recoveries 100 ± 10 % were obtained, for the treated effluent and the pulp washing liquid. Correlation coefficients were obtained greater than 0,9 in the TOC vs COD correlation in the studied matrices. The economic evaluation estimated a 22 % reduction in costs.

Keywords: TOC, COD, validation, liquid effluents, Kraft process, pulp and paper.

Índice de matérias

1. Introdução	1
1.1. Enquadramento e Motivação	1
1.2. <i>The Navigator Company</i>	2
1.3. Produção de Pasta e Papel	3
1.3.1. Produção de Pasta	3
1.3.2. Produção de Papel	6
1.4. Recuperação de Químicos	7
1.5. Efluentes	8
1.6. Carbono Orgânico Total	8
1.6.1. Métodos de determinação de Carbono Orgânico Total	10
1.6.2. Seleção do Método de Oxidação	11
1.6.3. Métodos de Oxidação	12
1.6.4. Interferências	15
1.7. Carência Química de Oxigénio	16
1.7.1. Métodos de determinação de Carência Química de Oxigénio	16
1.7.2. Interferências	17
1.7.3. Problemas ambientais e de segurança	18
1.8. Correlação TOC vs CQO	18
1.9. Validação de Métodos Analíticos	20
1.9.1. Seletividade	20
1.9.2. Gama de Trabalho	21
1.9.3. Linearidade	22
1.9.4. Sensibilidade	25
1.9.5. Limites Analíticos do Método de Ensaio	25
1.9.6. Precisão	26
1.9.7. Veracidade	28
1.9.8. Robustez	30
1.9.9. Validação do <i>software</i>	31
1.10. Incerteza da Medição	31
1.10.1. Estimativa da Incerteza de Medição	31
1.11. Avaliação Económica	41
2. Materiais e Métodos	43
2.1. Materiais e Reagentes	43
2.2. Preparação de Soluções Padrão	44
2.3. Preservação de Soluções Padrão e Amostras	45
2.4. Analisadores de TOC	45
2.4.1. Analisador <i>Shimadzu</i> TOC-L	45

2.4.2.	Analisador <i>Sievers Innovox</i>	46
2.5.	Procedimento Analítico determinação de TOC.....	47
2.5.1.	Oxidação por Combustão de Alta Temperatura.....	47
2.5.2.	Oxidação Supercrítica.....	48
2.6.	Correlação TOC vs CQO.....	48
2.7.	Validação	48
2.7.1.	Gama de trabalho.....	49
2.7.2.	Linearidade e Sensibilidade	49
2.7.3.	Veracidade e Seletividade	49
2.7.4.	Limites Analíticos (LD e LQ).....	50
2.7.5.	Robustez	50
2.8.	Incerteza	52
2.9.	Avaliação Económica	52
3.	Resultados e Discussão.....	55
3.1.	Correlação TOC vs CQO.....	55
3.2.	Análises TOC método SCWO.....	62
3.3.	Validação	63
3.3.1.	Gama de Trabalho.....	63
3.3.2.	Linearidade e Sensibilidade	64
3.3.3.	Limites Analíticos.....	70
3.3.4.	Precisão	71
3.3.5.	Veracidade e Seletividade	74
3.3.6.	Robustez	79
3.3.7.	Validação de software.....	81
3.4.	Incerteza da Medição	82
3.4.1.	Estimativa da Incerteza da Medição.....	82
3.5.	Avaliação Económica	93
3.5.1.	Plano de Investimento	93
3.5.2.	Custos.....	94
3.5.3.	Conta Exploração	97
3.5.4.	Análise de Rentabilidade	100
3.5.5.	Análise de Sensibilidade	101
3.5.6.	Custos CQO	101
3.5.7.	Probabilidade de avaria prolongada.....	102
4.	Conclusões.....	103
5.	Trabalho Futuro	105
6.	Referência Bibliográficas	107
7.	Apêndices.....	109
8.	Anexos	119

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Pasta branqueada de eucalipto produzida pelo processo <i>Kraft</i>	6
Figura 1.2 – Diagrama de funcionamento de um Analisador TOC-L.....	14
Figura 1.3 – Frações de Carbono Inorgânico em função do pH	15
Figura 1.4 – Classificação de conjunto de dados quanto à precisão e exatidão	30
Figura 2.1 – Analisador TOC-L.....	46
Figura 2.2 – Analisador <i>Sievers Innovox</i>	47
Figura 2.3 – Exemplo de picos com catalisador de TC em bom estado.....	51
Figura 2.4 – Exemplos de picos com o catalisador de TC saturado	51
Figura 2.5 – Catalisador TC	52
Figura 3.1 – Correlação TOC vs CQO do Efluente 1.....	56
Figura 3.2 – Estudo de acidificação em função do pH	57
Figura 3.3 – Valores de TOC do estudo de acidificação em função do pH	57
Figura 3.4 – Correlação TOC vs CQO do Efluente 1 com acidificação.....	59
Figura 3.5 – Correlação TOC vs CQO do Efluente 2.....	60
Figura 3.7 – Correlação TOC vs CQO da Pasta 1	61
Figura 3.6 – Correlação TOC vs CQO da Pasta 2	62
Figura 3.8 – Curva de calibração realizada pelo <i>software</i> TOC-L.....	81
Figura 3.9 – Curva de calibração realizada em Excel	82
Figura 3.10 – Esquematização do procedimento de determinação de TOC	83
Figura 3.11 – Diagrama causa-efeito.....	84
Figura 3.12 – Representação gráfica da contribuição das incertezas padrão	92
Figura 3.13 – Resultados Líquidos	97
Figura 3.14 – Taxa Interna de Rendibilidade	100
Figura 7.1 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 20% da gama TC 10-100 mgC/L	112
Figura 7.2 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 50% da gama TC 10-100 mgC/L.....	112
Figura 7.3 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 80% da gama TC 10-100 mgC/L	112
Figura 7.4 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 20% da gama TC 30-300 mgC/L.....	113
Figura 7.5 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 50% da gama TC 30-300 mgC/L.....	113
Figura 7.6 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 80% da gama TC 30-300 mgC/L.....	113
Figura 7.7 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 20% da gama TC 100-1000 mgC/L	114
Figura 7.8 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 50% da gama TC 100-1000 mgC/L	114
Figura 7.9 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 80% da gama TC 100-1000 mgC/L	114
Figura 7.10 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 20% da gama IC 20-200 mgC/L	115
Figura 7.11 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 50% da gama IC 20-200 mgC/L	115
Figura 7.12 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 80% da gama IC 20-200 mgC/L	115
Figura 7.13 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 20% da gama IC 50-500 mgC/L	116
Figura 7.14 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 50% da gama IC 50-500 mgC/L	116

Figura 7.15 – $(y_{jk} - \bar{y}_i)$ no nível de concentração 80% da gama IC 50-500 mgC/L 116

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Classificação do carbono orgânico.....	10
Tabela 1.2 – Funções distribuição.....	35
Tabela 2.1 – Materiais e reagentes por Analisador TOC utilizado.....	43
Tabela 3.1 – Dados da correlação TOC vs CQO do Efluente 1.....	55
Tabela 3.2 – Dados de correlação TOC vs CQO B do Efluente 1.....	56
Tabela 3.3 – Acidificação de uma amostra de Efluente 2.....	58
Tabela 3.4 – Resultados do estudo de acidificação em padrões.....	58
Tabela 3.5 – Erro relativo (%) do estudo de acidificação em padrões.....	58
Tabela 3.6 – Dados da correlação TOC vs CQO do Efluente 1 com acidificação.....	59
Tabela 3.7 – Dados de correlação TOC vs CQO B do Efluente 1 com acidificação.....	59
Tabela 3.8 – Dados da correlação TOC vs CQO do Efluente 2.....	60
Tabela 3.9 – Dados de correlação TOC vs CQO B do Efluente 2.....	60
Tabela 3.12 – Dados da correlação TOC vs CQO da Pasta 1.....	61
Tabela 3.13 – Dados de correlação TOC vs CQO B da Pasta 1.....	61
Tabela 3.10 – Dados da correlação TOC vs CQO da Pasta 2.....	61
Tabela 3.11 – Dados de correlação TOC vs CQO B da Pasta 2.....	62
Tabela 3.14 – Resultado dos testes de HV.....	64
Tabela 3.15 – Dados da avaliação da linearidade e sensibilidade da gama de trabalho TC 10- 100 mgC/L.....	65
Tabela 3.16 – Dados da avaliação da linearidade e sensibilidade da gama de trabalho TC 30- 300 mgC/L.....	66
Tabela 3.17 – Dados da avaliação da linearidade e sensibilidade da gama de trabalho TC 100- 1000 mgC/L.....	67
Tabela 3.18 – Dados da avaliação da linearidade e sensibilidade da gama de trabalho IC 20- 200 mgC/L.....	68
Tabela 3.19 – Dados da avaliação da linearidade e sensibilidade da gama de trabalho IC 50- 500 mgC/L.....	69
Tabela 3.20 – Dados da avaliação da linearidade e sensibilidade da extensão da gama de trabalho IC 20-200 mgC/L: 5-20 mgC/L.....	69
Tabela 3.21 – Média do LD e LQ Teóricos.....	70
Tabela 3.22 – Verificação do LD e LQ.....	70
Tabela 3.23 – Dados da Repetibilidade das gamas de trabalho de TC.....	72
Tabela 3.24 – Dados da Repetibilidade das gamas de trabalho de IC.....	72
Tabela 3.25 – Dados da Precisão Intermediária das gamas de trabalho TC.....	73
Tabela 3.26 – Dados da Precisão Intermediária das gamas de trabalho IC.....	74
Tabela 3.27 – Testes de Recuperação 1 e 2 com agitação do Efluente 1.....	75
Tabela 3.28 – Testes de recuperação 1 e 2 sem agitação do Efluente 1.....	75

Tabela 3.29 – Testes de Recuperação 1 e 2 do Efluente 1 em concentração superior.....	76
Tabela 3.30 – Testes de Recuperação 3, 4 e 5 do Efluente 1 em concentração superior	76
Tabela 3.31 – Testes de Recuperação 1, 2 e 3 do Efluente 1 com acidificação	77
Tabela 3.32 – Testes de Recuperação 4, 5 e 6 do Efluente 1 com acidificação	77
Tabela 3.33 – Testes de Recuperação 1, 2 e 3 do Efluente 2	77
Tabela 3.34 – Testes de Recuperação 4, 5 e 6 do Efluente 2	78
Tabela 3.36 – Testes de Recuperação da Pasta 1	78
Tabela 3.35 – Testes de Recuperação da Pasta 2	79
Tabela 3.37 – Resultado dos Ensaios de A-H para avaliação da Robustez.....	80
Tabela 3.38 – Resultado dos Ensaios de I-M para avaliação da Robustez.....	80
Tabela 3.39 – Resultado do Teste de significância para avaliação da Robustez	81
Tabela 3.40 – Cálculo da média das áreas de um padrão pelo <i>software</i> do TOC-L e por Excel	81
Tabela 3.41 – Incerteza associada à precisão	85
Tabela 3.42 – Incerteza associada à veracidade do Efluente 1 acidificado	85
Tabela 3.43 – Incerteza associada à veracidade do Efluente 2.....	86
Tabela 3.44 – Incerteza associada à veracidade da Pasta 1.....	87
Tabela 3.45 – Incerteza associada à veracidade da Pasta 2.....	87
Tabela 3.46 – Teste de significância de erros sistemáticos.....	88
Tabela 3.47 – Incerteza associada à interpolação da curva de calibração	89
Tabela 3.48 – Incerteza associada à pesagem de cada padrão.....	89
Tabela 3.49 – Incerteza associada à pureza de cada padrão	89
Tabela 3.50 – Incerteza associada à medição de volume	90
Tabela 3.51 – Dados do cálculo da incerteza padrão de cada átomo.....	90
Tabela 3.52 – Incerteza padrão de cada padrão.....	90
Tabela 3.53 – Incerteza padrão associada à concentração dos padrões	91
Tabela 3.54 – Incerteza associada ao volume inicial e final das soluções diluídas.....	91
Tabela 3.55 – Incerteza associada à concentração dos padrões	91
Tabela 3.56 – Incerteza combinada (u_c) e incerteza combinada relativa (u_c') por gama de trabalho	93
Tabela 3.57 – Incerteza Expandida absoluta (U) e relativa (U').....	93
Tabela 3.58 – Fundo Maneio.....	94
Tabela 3.59 – Plano de Investimento	94
Tabela 3.60 – Preços de Análises de TOC	95
Tabela 3.61 – Reagentes, padrões e consumíveis	95
Tabela 3.62 – Custos com a mão-de-obra.....	96
Tabela 3.63 – Custos de Utilidades e Manutenção	96
Tabela 3.64 – Amortizações.....	98
Tabela 3.65 – Vendas de Análises de TOC	98

Tabela 3.66 – Conta Exploração	99
Tabela 3.67 – Indicadores de rentabilidade	100
Tabela 3.68 – Análise de Sensibilidade	101
Tabela 3.69 – Custos CQO	102
Tabela 7.1 – Dados da gama de trabalho TC 10-100 mgC/L para o teste de HV	109
Tabela 7.2 – Dados da gama de trabalho TC 30-300 mgC/L para o teste HV	109
Tabela 7.3 – Dados da gama de trabalho TC 100-1000 mgC/L para o teste HV	109
Tabela 7.4 – Dados gama de trabalho IC 20-200 mgC/L para o teste HV	110
Tabela 7.5 – Dados para o teste de HV da extensão da gama de trabalho IC 20-200 mgC/L: IC 5-20 mgC/L.....	110
Tabela 7.6 – Dados gama de trabalho IC 50-500 mgC/L para teste HV	110
Tabela 7.7 – LD e LQ das várias gamas de trabalho	111
Tabela 7.8 – Validação de curva de calibração.....	117
Tabela 7.9 – Validação de curva de calibração (continuação).....	118

Lista de Abreviaturas, Símbolos e Siglas

µg – Micrograma

AOX – Compostos orgânicos halogenados absorvíveis em carvão ativado

ASI – Amostrador Automático

BEKP – Pasta branqueada de eucalipto produzida pelo processo de Kraft (*Bleached*

Eucalyptus Kraft Pulp)

C – Carbono

Ca(OH)₂ – Hidróxido de Cálcio

CaO – Óxido de Cálcio

ClO₂ – Dióxido de Cloro

ClO₂⁻ – Ião Clorito

CO₂ – Dióxido de Carbono

CO₃²⁻ – Ião Carbonato

CQO – Carência Química de Oxigênio

Cr₂O₇²⁻ – Ião Dicromato

Cr³⁺ – Ião Crômio

CV – Coeficiente de Variação

DOC – Carbono Orgânico Dissolvido

DQO – Carência Bioquímica de Oxigênio

ECF – Isento de Cloro Elementar (*Elemental Chlorine Free*)

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

FC – Fator de Correlação

FSC – *Forest Stewardship Council*

g – grama

H₂O – Água

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

H₃O⁺ – Ião Hidroxônio

H₃PO₄ – Ácido Fosfórico

HCl – Ácido Clorídrico

HClO₂ – Ácido Cloroso

HCO₃⁻ – Ião Bicarbonato

HgSO₄ – Sulfato de Mercúrio

IC – Carbono Inorgânico

IEC – *International Electrotechnical Commission*

IPQ – Instituto Português da Qualidade

ISO – *International Organization for Standardization*

ISO 15705:1992 – *Water quality – Determination of the chemical oxygen demand index*

(*ST-COD*) – *small-scale sealed-tube method*

ISO 5725:1994 – *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results (Parts 1 - 6).*

ISO 6060:1998 – *Water quality – Determination of the chemical oxygen demand*

ISO 8466-1:1994 – *Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function.*

ISO 8466-2:2001 – *Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions.*

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

KC₈H₅O₄ ou KHP – Hidrogenoftalato de potássio

L – Litro

LB – Lixívia Branca

LD – Limite de Detecção

LN – Lixívia Negra

LNF – Lixívia Negra Fraca

LQ – Limite de Quantificação

mg – Miligrama

mL – Mililitro

MM – Massa Molar

MRC – Material de Referência Certificado

Na₂CO₃ – Carbonato de sódio

Na₂S – Sulfureto de Sódio

NaHCO₃ – Hidrogenocarbonato de sódio ou Bicarbonato de sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio

NDIR – Detetor de Infravermelho Não Dispersivo

NO²⁻ – Ião Nitrito

NPOC – Carbono Orgânico Não Purgável

O₂ – Oxigénio Elementar

OC – Carbono Orgânico

OH – Grupo Hidroxilo

OHSAS – *Occupational Health and Safety Assessment Services*

PEFC – *Programme for the Endorsement of Forest Certification schemes*

PIB – Produto Interno Bruto

POC – Carbono Orgânico Particulado

S – Desvio padrão

S² – Variância

SCWO – Oxidação Supercrítica da Água

SST – Sólidos Suspensos Totais
TA – Taxa de Atualização
TC – Carbono Total
TCF – Totalmente Isento de Cloro (*Totally Chlorine Free*)
TIC – Carbono Inorgânico Total
TIR – Taxa Interna de Rendibilidade
TO – Taxa de Ocupação
TOC – Carbono Orgânico Total
TRC – Tempo de Recuperação de Capital
u – Incerteza
UWF – Papel fino não revestido (*Uncoated Woodfree Paper*)
VAL – Valor Atual Líquido
VIM – Vocabulário Internacional de Metrologia
VOC – Carbono Orgânico Volátil
Wh – *Watt*-hora

1. Introdução

1.1. Enquadramento e Motivação

A atividade da indústria da pasta e do papel estende-se a toda o ciclo de vida do papel, desde a produção de madeira, pasta, papel, até ao tratamento de reciclagem do papel.

Globalmente, o processo *Kraft* é o principal na produção de pasta. Este utiliza hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na₂S) no cozimento da madeira, sendo produzidas cerca de 130 milhões de toneladas por ano de pasta Kraft em todo o mundo, o que corresponde a dois terços de pasta virgem do mundo e mais de 90 % de pasta química. Por cada tonelada desta pasta são produzidas 10 toneladas de lixívia negra fraca (LNF) ou cerca de 1,5 toneladas de sólidos secos de lixívia negra (LN). Este processo diferenciou-se dos demais devido à recuperação química eficiente da LN, cerca de 97 %, permitindo a reutilização dos químicos do cozimento. Por ano, são processados mais de 1,3 biliões de toneladas de LNF, queimados cerca de 200 milhões de toneladas de sólidos secos provenientes da LN para recuperar 50 milhões de toneladas de químicos do cozimento e produzir 700 milhões de toneladas de vapor de alta pressão. Isto faz da LN o quinto combustível mais importante do mundo (Tran *et al.*, 2015).

Esta indústria contribui fortemente para o crescimento da economia portuguesa, visto tratar-se de um setor exportador líquido. Segundo as Estatísticas do Comércio Internacional de bens do INE, em 2014, este sector deu um contributo no saldo da balança comercial de + 420 milhões de Euros (Instituto Nacional de Estatística, 2015).

Em termos nacionais esta indústria é a que mais contribui para o total de energia elétrica por cogeração, em 2013 representou 45 % do total nacional e assegurou a produção de 6,7 % do total de energia. Este é também o sector que mais biomassa utiliza no seu perfil de combustíveis (72,3 %) (CELPA, 2014).

Nas várias fases de produção de pasta e papel são necessárias grandes quantidades de água. Esta indústria é responsável pela produção de efluentes ricos em matéria orgânica. Os efluentes líquidos descarregados em mares ou estuários são previamente tratados e controlados com base na legislação ambiental nacional (DL 236/98, anexo XVIII), licenças ambientais específicas, se aplicável, e no regulamento EPER Europeu (*European Pollutant Emission Report*). Este regulamento estabelece um registo integrado de emissão e transferência de poluentes ao nível comunitário, na forma de uma base de dados eletrónica acessível ao público, contribuindo para a prevenção e redução da poluição ambiental. Este último estabelece valores limites para TOC, enquanto os dois primeiros apenas referem o CQO. Destes documentos fazem parte outros parâmetros físico-químicos.

No *Official Journal of the European Union*, de 26 de Setembro de 2014, que estabelece as melhores técnicas disponíveis para a produção de pasta, papel e cartão, é referido que

existe uma tendência para a substituição do parâmetro CQO pelo TOC, salvaguardando que deve ser estabelecida a correlação entre os dois parâmetros.

A matéria orgânica pode ser expressa sob a forma de carbono orgânico total (TOC), carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO) e sólidos suspensos totais (SST) voláteis.

Os valores de CQO e CBO indicam a existência de produtos químicos que permaneceram após a biodegradação e, que podem ser persistentes na natureza, causando problemas ambientais graves (Fernandes, 2011). Assim, os métodos de determinação de matéria orgânica são de elevada importância. O método de TOC é o único dos métodos acima enunciados que mede diretamente a quantidade de matéria orgânica.

1.2. *The Navigator Company*

A *The Navigator Company* tem como áreas de atividade a produção e comercialização de papel (UWF e *Tissue*), produção e comercialização de pasta, energia, investigação e desenvolvimento, agro-florestal. Esta empresa iniciou a sua atividade em 1953, em Cacia, com a produção de pasta a partir de madeira de pinho. Em 1957, tornou-se pioneiro a nível mundial na produção de pasta branqueada de eucalipto através do processo *Kraft* ou *ao sulfato*. Atualmente é uma das mais fortes presenças em Portugal com um centro de investigação, viveiros próprios, quatro complexos industriais Cacia, Figueira da Foz, Setúbal e Vila Velha de Rodão.

Na economia nacional, a *The Navigator Company* tem um impacto estruturante pois, em 2015, deteve um volume de negócios superior a 1,6 mil milhões de Euros, valor que representa quase 1 % do PIB nacional. Esta possui uma capacidade instalada de 1,6 milhões de toneladas de papel, 1,4 milhões de toneladas de pasta e 2,5 TWh/ano de energia elétrica, o que corresponde a 50 % da energia produzida a partir de biomassa e 5 % da energia total produzida em Portugal. Em termos de produção é líder europeu na produção de plantas florestais certificadas, é líder europeu e quinto a nível mundial na produção de pasta branqueada de eucalipto pelo processo *Kraft* (BEKP), e também líder europeu e a sexto nível mundial na produção de papéis finos de impressão e escrita não revestidos (UWF).

O trabalho laboratorial desta dissertação realizou-se num dos laboratórios de controlo da qualidade da pasta e papel do complexo industrial de Setúbal. Este complexo possui duas fábricas de produção de papel UWF com capacidade total de 775 mil toneladas por ano. Possui também uma fábrica de produção de pasta, com capacidade anual de 550 mil toneladas de BEKP, totalmente integradas no papel produzido neste complexo. Integra ainda uma central de cogeração e uma central termoelétrica a biomassa, sendo a produção de energia renovável uma área de negócio de elevada importância.

A preocupação com a poluição e o ambiente por parte desta indústria é notória ao

longo de toda a sua cadeia de valores. A *The Navigator Company* detém e gere áreas florestais certificadas pelo PEFC e pelo FSC – dois *standards* que certificam a gestão florestal sustentável. Os seus Sistemas de Gestão englobam ainda certificações ao nível da qualidade, de acordo com a ISO 9001, ambiente, de acordo com a ISO 14001, e segurança e saúde no trabalho, de acordo com OHSAS 18001 (*The Navigator Company*, 2016).

1.3. Produção de Pasta e Papel

1.3.1. Produção de Pasta

A produção de pasta pode ser realizada por processos mecânicos, semi-químicos e químicos. Os processos mecânicos baseiam-se num desfibramento mecânico de toros, sendo estes normalmente utilizados para produzir papel de embalagens e cartão. Processos semi-químicos consistem numa atuação química sobre as aparas seguida de ação mecânica e utilizam-se para a produção de papel de jornal e de embalagem. Processos químicos baseiam-se na atuação química de soluções aquosas em aparas, dentro destes encontram-se o processo Soda, *Kraft* e Sulfito.

O processo *Kraft* é o dominante na produção de pasta. Este inicia-se com a receção e o tratamento da matéria-prima, a madeira, sendo a espécie mais utilizada em Portugal o *Eucalyptus Globulus*. A pasta a partir desta madeira está caracterizada por ter fibras curtas que permitem a produção de papel de impressão e escrita com elevada opacidade, lisura e boas propriedades físico-mecânicas. Independentemente da espécie, a madeira é constituída por cerca de 50 % de carbono, 43 % de oxigénio, 6 % de hidrogénio e 1 % de azoto, encontrando-se os elementos distribuídos por compostos macromoleculares e compostos de baixa massa molecular. Nas macromoléculas incluem-se os polissacáridos (celulose e hemicelulose), constituintes das fibras e a lenhina, enquanto nos compostos de baixa massa molecular. Em muito menor quantidade, encontram-se substâncias inorgânicas, as cinzas, e substâncias orgânicas, os extratáveis. Em suma, a matéria orgânica corresponde a 99 % da madeira (Ferreira, 2000).

Preparação de madeiras

A madeira pode ser recebida na fábrica na forma toros ou já em aparas. Quando chega em toros é descascada e destroçada num destroçador em pequenas frações de tamanho adequado, denominadas aparas (ou estilhas). As aparas são selecionadas pela sua granulometria, pois este é um parâmetro que determina a velocidade e a capacidade de impregnação dos produtos químicos durante o cozimento por parte das aparas. As cascas removidas são, normalmente, utilizadas como combustível na caldeira para produzir vapor.

Cozimento

A pasta é produzida através de um processo de cozimento (ou digestão), podendo ser contínuo ou descontínuo, neste ocorre a individualização das fibras por remoção química da lenhina da lamela média da célula vegetal, sob ação de uma hidrólise alcalina realizada com uma solução designada por lixívia branca (LB), a alta temperatura e alta pressão. Esta solução alcalina é constituída por NaOH e Na₂S. As aparas sofrem um pré-tratamento de impregnação de vapor onde ar e outras substâncias não condensáveis são retirados de modo a melhorar o cozimento.

No digestor hidráulico de vaso único, em funcionamento contínuo, as aparas entram no topo juntamente com uma quantidade de LB ajustada consoante as características das aparas, nomeadamente a sua espécie, a humidade, a densidade e a granulometria, numa zona de temperatura intermédia (115-120°C) para permitir a penetração ideal da LB nas aparas, o aquecimento aumenta a velocidade da reação (Tran, 2015). À medida que as aparas se movem através do digestor, a mistura é aquecida até à temperatura de cozimento (150-165°C), por circulação forçada através da injeção de vapor, permanecendo nesta temperatura durante 1 a 1,5 horas. Caso o cozimento seja demasiado prolongado ou a temperatura seja demasiado elevada promove-se a degradação e co-dissolução da celulose e hemicelulose.

O grau de deslenhificação é o parâmetro mais importante para determinar a qualidade da pasta, este é normalmente controlado através do “Índice de Kappa” que se relaciona diretamente com a quantidade de lenhina presente na pasta cozida.

O processo *Kraft* continua a ser alvo de tentativas de melhorias, sendo um dos maiores desafios remover o máximo possível de lenhina sem degradação da celulose e hemicelulose que constituem as fibras (Wansbrough *et al.*, 2002., Melo *et al.*, 2011).

Lavagem e Crivagem

O processo em que os produtos químicos são separados da pasta cozida é designado por lavagem da pasta. Esta consiste na remoção da matéria orgânica e inorgânica arrastada na suspensão de pasta designada por lixívia negra fraca e é essencial pois remove a matéria orgânica corada consumidora de agentes de branqueamento (essencialmente a lenhina dissolvida) (Wansbrough *et al.*, 2002). Quando separada a LNF é enviada para o processo de recuperação onde os produtos químicos inorgânicos são recuperados e os orgânicos são usados como combustível para produzir vapor e energia (Tran, 2015).

A remoção é realizada de modo a promover o deslocamento dos sólidos dissolvidos (orgânicos e inorgânicos) através de adição de líquido de lavagem e ação mecânica para espremer da pasta os produtos químicos com o líquido.

A pasta cozida contém, para além das fibras, impurezas, nós e fibras parcialmente cozidas (incozidos), que são rejeitados do processo através da passagem por crivos.

Branqueamento

A pasta produzida pelo processo *Kraft* tem cor castanha devido aos resíduos de lenhina e dos produtos de degradação contendo grupos cromóforos que permanecem na pasta depois do cozimento e lavagem. Esta pode ser utilizada na produção de sacos de papel, na maioria das caixas cartão canelado, entre outros. No entanto, uma quantidade significativa desta pasta destina-se à produção de papel de impressão e escrita, onde a brancura é um dos parâmetros mais importantes.

O branqueamento da pasta utiliza oxidantes ácidos e bases, em determinada temperatura e durante um certo tempo que tornam a pasta branca através da remoção e/ou alteração química dos grupos cromóforos da pasta. Este processo divide-se em duas fases, a deslenhificação e o branqueamento final.

A deslenhificação no branqueamento recorre a agentes químicos mais seletivos, como o oxigénio elementar, O_2 , e o dióxido de cloro, ClO_2 . A pasta é tratada com uma solução alcalina de NaOH para ionizar os grupos fenólicos da lenhina que são seguidamente atacados com oxigénio (Wansbrough *et al.*, 2002).

O branqueamento final é realizado em várias fases para melhorar a eficiência dos produtos químicos utilizados. Os mais utilizados são cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio, oxigénio, peróxido de hidrogénio e ozono. Destes produtos químicos os três primeiros são os que contém cloro, dentro destes o cloro elementar foi por muitos anos o mais utilizado no processo de branqueamento por ser eficaz e não degradar a pasta. No entanto, tal como o hipoclorito de sódio, com a sua utilização os efluentes contêm compostos orgânicos clorados muito prejudiciais para o ambiente. Por isto, as unidades de branqueamento atualmente substituíram o cloro elementar por dióxido de cloro, sendo por isso designadas por unidades de branqueamento isento de cloro elementar, ECF (*Elemental Chlorine Free*). No entanto, o ClO_2 não é tão eficiente na deslenhificação e branqueamento, pelo que, a maioria das unidades ECF realizam o processo de branqueamento em cinco estágios, três oxidações com ClO_2 , sendo o estágio da deslenhificação reforçado com oxigénio, intercaladas com extrações com uma mistura de NaOH e peróxido de hidrogénio. Os estágios de ClO_2 realizam-se, normalmente, a pH entre 3,0 e 4,5 e os estágios das extrações com NaOH realizam-se, normalmente, a pH entre 10,0 e 11,0. A temperatura encontra-se entre 70 e 80°C de modo a aumentar a velocidade de reação. Nos estágios de ClO_2 , com o pH ácido, este é convertido em ião clorito (ClO_2^-). À medida que o branqueamento se processa o pH da reação diminui devido à formação de ácidos orgânicos, o ião clorito produzido é lentamente convertido em ácido cloroso ($HClO_2$) que oxida a lenhina, tal como representado nas Eq. 1.1 e 1.2.



Os efluentes gerados a partir de uma unidade ECF contém quantidades muito pequenas de compostos orgânicos clorados tóxicos (especialmente após o tratamento secundário) e os efeitos sobre o ambiente são praticamente insignificantes. Contudo, é cada vez mais frequente, especialmente na Europa, a utilização de “cloro” é indesejável, pelo que tem sido desenvolvido o branqueamento isento de cloro total, designado por branqueamento TCF (*Totally Chlorine Free*). A pasta obtida neste branqueamento apresenta uma brancura ligeiramente inferior à brancura obtida na pasta obtida por branqueamento ECF (Wansbrough *et al.*, 2002).



Figura 1.1 – Pasta branqueada de eucalipto produzida pelo processo *Kraft*

1.3.2. Produção de Papel

A produção de papel é um processo onde as fibras são tratadas mecânica e quimicamente. O tratamento mecânico das fibras passa por um processo de refinação onde são reforçadas as suas propriedades mecânicas, de acordo com a finalidade do papel. O tratamento químico consiste na adição de cargas minerais, cola e branqueadores óticos com a finalidade de melhorar as propriedades das fibras, entes as quais, cor, impermeabilização de vapor de água e odores, opacidade e brilho.

A pasta chega à máquina de papel sob a forma de uma suspensão diluída, apresenta, geralmente, uma consistência entre 0,5 a 3 %. A suspensão é distribuída uniformemente sobre uma tela móvel designada por mesa formadora, esta tem uma ação de filtrante através de um sistema de vácuo, formando assim a folha de papel.

A folha é prensada entre rolos para remover mais água, neste ponto a folha apresenta geralmente cerca de 65 % de humidade. Esta é seca em cilindros com vapor aquecido extraindo a maior parte da água através da evaporação, no final a folha deve apresentar um teor de humidade de cerca de 4 a 6 %. O papel pode passar por um processo de colagem ou revestimento, realizando nestes casos uma segunda secagem.

No final da máquina de papel, este é enrolado numa bobina com diâmetro desejado (Bajpai, 2012).

1.4. Recuperação de Químicos

Uma etapa crucial que torna o processo *Kraft* rentável é a recuperação dos produtos químicos utilizados no cozimento da madeira, este tem três principais funções: minimizar o impacto ambiental dos resíduos da produção de pasta, reciclar químicos que constituem a LB e cogeração para produção de vapor e energia (Tran, 2015).

O processo de recuperação da LNF resultante do cozimento da madeira, passa pela concentração desta em evaporadores de múltiplo efeito. A LNF contém um teor de sólidos entre 14 e 17 %, formando-se neste processo a LN concentrada com um teor de sólidos entre 65 a 75 %.

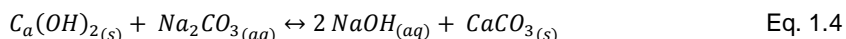
Quando concentrada, a LN é queimada na caldeira de recuperação, os seus produtos orgânicos são o combustível e o ar é o comburente, permitindo assim eliminar produtos que seriam prejudiciais para o ambiente, bem como valoriza-los energeticamente com a produção de vapor de alta pressão e energia.

Os sais de sódio presentes na LN fundem por ação do calor gerado pela combustão, formando uma massa inorgânica de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e Na_2S , designada por *smelt*. O calor da combustão é utilizado para evaporar água circulante que passa em tubos nas paredes e soleira da caldeira, produzindo vapor superaquecido que flui para a turbina para gerar eletricidade e vapor, sendo parte desta energia utilizada na produção de pasta.

O *smelt* inorgânico é dissolvido em LB fraca ou em água formando-se a lixívia verde (LV), coloração devida à presença de impurezas de ferro (III), é posto a reagir com óxido de cálcio (CaO), cal virgem, onde se forma o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) pela reação representada na equação 1.3.

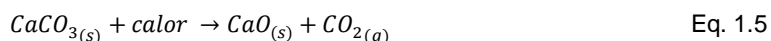


O Ca(OH)_2 inicia a reação de caustificação reagindo com Na_2CO_3 formando NaOH e carbonato de cálcio (CaCO_3) pela reação representada na equação 1.4.



O sulfureto de sódio também compõe a lixívia verde, no entanto, não participa na reação permanecendo estável.

A mistura obtida consiste na lixívia branca bruta com CaCO_3 , que sedimenta no fundo do tanque formando as lamas de cal, o líquido sobrenadante é novamente a lixívia branca que é enviado para a digestão e o CaCO_3 passa por desidratação e espessamento, seguido de uma calcinação no forno de cal pela reação representada na equação 1.5.



O óxido de cálcio é novamente utilizado na recuperação do licor verde (Castro, 2009).

1.5. Efluentes

A indústria da pasta e do papel tem sido considerada como um dos maiores consumidores de recursos naturais (madeira, água), energia (eletricidade e combustíveis fósseis) e um forte contribuinte de descarga de poluentes para o meio ambiente (Covinich *et al.*, 2014). Esta indústria origina elevadas quantidades de efluente devido ao enorme volume de água necessário nas várias fases do processo de fabrico da pasta e do papel. A elevada utilização de água é uma preocupação que tem levado as indústrias a melhorarem processo de modo a reduzi-la.

Nos efluentes, já foram identificados mais de quinhentos compostos orgânicos de vários tipos, entre eles, a lenhina, ácidos carboxílicos e hidratos de carbono. Alguns destes compostos são responsáveis por efeitos indesejados em organismos aquáticos e marinhos, tais como, toxicidade e mutagenicidade, e podem ter efeitos indiretos que prejudiquem o ambiente. Os compostos organoclorados e os resíduos de lenhina são os principais responsáveis pela carga orgânica e pela recalcitrância dos efluentes.

Os efluentes do processo *Kraft* são caracterizados pelo seu teor de sólidos, compostos orgânicos dissolvidos e cromóforos (principalmente derivados da lenhina). Caso o branqueamento da pasta seja realizado com compostos de cloro, os efluentes podem apresentar compostos organoclorados. No entanto, avanços na tecnologia, tais como a substituição de cloro por dióxido de cloro e a utilização de oxigénio no branqueamento foram responsáveis pela diminuição de compostos orgânicos encontrados nos efluentes desta indústria (Covinich *et al.*, 2014; Yousefian, 2000).

Cada vez mais é importante, ter à disposição uma técnica confiável e rápida para determinação de matéria orgânica em águas residuais, com vista a melhorar o processo de tratamento das mesmas. O carbono orgânico total dos efluentes pode ser utilizado como uma medida de quantidade dessa matéria orgânica (Florescu *et al.*, 2011).

1.6. Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total é uma medida do teor de carbono da matéria orgânica dissolvida e não dissolvida presente na água, pelo que desempenha um papel fundamental na avaliação da eficiência da purificação de águas residuais de processo. A sua quantificação é utilizada numa ampla gama de aplicações como a caracterização de águas para consumo humano, subterrânea, de superfície e águas residuais (CEN, 1997; Florescu *et al.*, 2011).

A matéria orgânica pode ter origem natural, pela biomassa vegetal e animal, ou antropogénica, dos esgotos domésticos, águas residuais e industriais. As moléculas de matéria

orgânica apresentam, geralmente, a forma $C_xH_yO_z$, podendo ser quantificada por análise de CQO, CBO, TOC, teor de Oxigénio Dissolvido, e amónia. Destas apenas o TOC é uma determinação direta da matéria orgânica.

O carbono orgânico na água encontra-se numa grande variedade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação. Alguns destes compostos podem ser oxidados por processos químicos ou biológicos, podendo o CQO e CBO serem utilizados para caracterizar estas frações. A presença de carbono orgânico em condições tais que não seja detetado por CQO ou CBO torna estes métodos inadequados para a medição de carbono orgânico total. O método de TOC é mais direto e vantajoso para expressar toda a matéria orgânica, mas não fornece o mesmo tipo de informação. Se for estabelecida uma relação empírica repetível entre o TOC e CQO ou CBO, o TOC pode ser utilizado para estimar as outras duas medidas de matéria orgânica. Esta relação deve ser estabelecida de forma independente para cada conjunto de matrizes, tais como os vários pontos do processo de tratamento. Ao contrário do CQO e CBO, o TOC é independente do estado de oxidação da matéria orgânica e não mede outros elementos ligados organicamente, como o azoto, hidrogénio, e inorganicamente, como ferro (II), manganês (II), sulfureto e cloreto, que podem contribuir para a procura de oxigénio interferindo na determinação de CQO e de CBO.

Na determinação de carbono ligado organicamente as moléculas orgânicas devem ser divididas em unidades de carbono simples e convertidas numa forma molecular simples que possa ser medida quantitativamente. Os métodos de TOC utilizam temperatura elevada, catalisadores e oxigénio, ou temperaturas mais baixas ($<100^\circ\text{C}$) com radiação ultravioleta (UV), oxidantes químicos, oxidação em estado supercrítico, ou combinações destes para converter a matéria orgânica em CO_2 . Este é purgado da amostra e transferido através de um gás de arraste inerte e medido diretamente por um detetor de infravermelho não dispersivo (NDIR), ou pode ser reduzido a metano e medido com um detetor de ionização de chama ou pode ser titulado quimicamente. Alternativamente, o CO_2 pode ser separado da fase líquida da amostra por uma membrana seletiva de CO_2 para água ultrapura na qual o aumento da condutividade da água corresponde à presença de CO_2 proveniente da amostra (APHA *et al.*, 2012).

Frações de carbono total

O carbono encontra-se na natureza em três formas distintas: a elementar, como o carvão e a grafite, carbono inorgânico (IC), onde se encontram todas as espécies de sais carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-) e dióxido de carbono (CO_2) dissolvidos em água e em partículas na forma de minerais, e como carbono orgânico (OC), sendo este todos os átomos de carbono ligados covalentemente a uma molécula.

Os métodos e instrumentos utilizados na medição de TOC analisam carbono total (TC) nas suas várias frações e a o resultado é obtido realizando duas ou mais determinações. Na Tabela 1.1 encontram-se as descrições das frações de carbono orgânico (APHA *et al.*, 2012).

Tabela 1.1 – Classificação do carbono orgânico (Adaptado APHA *et al.*, 2012)

Classificação	Designação	Descrição
Total	TOC	Todas as formas de carbono de fonte orgânica ligado covalentemente.
Dissolvido	DOC	Fração de TC solúvel, filtrável por membrana de 0,45 µm de diâmetro de poro.
Particulado	POC	Fração de TC que fica retida num filtro de 0,45 µm de diâmetro de poro.
Volátil ou Purgável	VOC	Fração de TOC convertida a fase gasosa removida da solução aquosa sob condições específicas.
Não Purgável	NPOC	Fração de TOC não removida na forma gasosa.

As águas e efluentes de um modo geral contêm quantidades de carbono elementar desprezáveis, somente a quantidade de carbono orgânico e inorgânico é considerável. A soma destes últimos constitui a totalidade de carbono presente, ou seja, o carbono total (Benedetti, 2012).

1.6.1. Métodos de determinação de Carbono Orgânico Total

A medição de TOC é obtida de forma direta ou indireta. O princípio do método consiste na conversão de todas as diferentes formas de carbono na forma de CO₂ de forma a detetá-lo e quantificá-lo.

No método direto, o carbono orgânico presente na amostra é medido após remoção do carbono inorgânico por meio de tratamento ácido, normalmente com H₃PO₄ ou H₂SO₄, assumindo que todo o IC está na forma de carbonatos e/ou bicarbonatos e que esses reagem rápida e completamente em meio ácido, produzindo CO₂. O gás produzido é arrastado recorrendo a um gás inerte sendo quantificado em detetores específicos. Quando o carbono orgânico volátil é desprezável, fração NPOC é equivalente ao TOC, isto é, se NPOC for representado pela equação 1.6.

$$NPOC = TOC - VOC \quad \text{Eq. 1.6}$$

Sendo VOC a fração carbono orgânico purgada juntamente com o gás de arraste e esta for desprezável, a determinação de TOC obtém-se pela equação 1.7.

$$NPOC = TOC \quad \text{Eq. 1.7}$$

Após a acidificação à temperatura ambiente e remoção do carbono inorgânico total (TIC), o NPOC presente na amostra é submetido a um método de oxidação que pode ser

térmica ou química ou ainda por radiação ultravioleta. O CO₂ produzido nesta oxidação é novamente arrastado por um gás inerte até um NDIR onde é efetuada a leitura e finalmente, através de uma curva de calibração, determinada a concentração de TOC.

No método indireto, ou método da diferença, o TOC é obtido por meio da subtração do TIC do conteúdo total de carbono presente na amostra, determinados isoladamente, como indicado na equação 1.8.

$$TOC = TC - TIC \quad \text{Eq. 1.8}$$

A determinação do TC é semelhante à do NPOC com exceção da acidificação prévia que não é realizada, a amostra é enviada diretamente para oxidação.

O carbono inorgânico é obtido por acidificação da amostra juntamente com um injeção de ar, a totalidade de carbono inorgânico é convertida em CO₂ neste processo. Este é arrastado pelo gás inerte e analisado no NDIR (APHA *et al.*, 2012; Benedetti, 2012; Clementino *et al.*, 2007; CEN, 1997).

1.6.2. Seleção do Método de Oxidação

O método de combustão de alta temperatura é adequado para amostras com concentrações de TOC mais elevadas que exigiriam diluições nos métodos de persulfato-UV e oxidação húmida, é mais adequado também para amostras com compostos químicos mais refratários e amostras com elevadas concentrações de carbono orgânico em suspensão, pois podem não ser completamente oxidadas pelos métodos de persulfato.

Nos métodos que envolvem a injeção da amostra com agulhas é necessário cuidado com o tamanho das partículas em suspensão para evitar o entupimento da agulha de amostragem.

O método de combustão a alta temperatura apresenta, geralmente, um limite de detecção de 1 mgC/L, no entanto, equipamentos mais recentes têm limites de detecção mais baixos, na ordem de 10 µgC/L. Alguns equipamentos de combustão de alta temperatura não são concebidos para níveis abaixo de 1 mgC/L. Este método acumula resíduos não voláteis no analisador, enquanto nos analisadores com métodos UV, estes resíduos são drenados.

O método persulfato-UV proporciona melhor sensibilidade para baixas concentrações de TOC (< 1 mgC/L) e tem limite de detecção na ordem de 0,01 mgC/L, no entanto, permite a escolha de uma gama de trabalho até 50 mgC/L (APHA *et al.*, 2012). O método de oxidação húmida é equivalente ao persulfato-UV, porém, já não são produzidos equipamentos para este método (APHA *et al.*, 2012).

O método de oxidação supercrítica da água (SCWO) permite atingir 99 % de eficiência de oxidação, tal não era conseguido pelos métodos de oxidação química e húmida. Possui uma vasta gama de trabalho de 0,5 a 50.000 mgC/L (GE, 2008^a).

A escolha do método deve ser baseada na gama de trabalho e precisão desejadas, na facilidade de utilização, nos custos, etc.

No caso particular das matrizes em estudo, outro aspeto importante a considerar é capacidade dos métodos e/ou equipamentos para analisar amostras que contenham fibras de celulose. Os vários fabricantes têm realizado estudos de modo a verificar a aplicabilidade dos equipamentos a amostras contendo fibras de celulose. Tanto o método de combustão de alta temperatura como o de SCWO são referenciados nas suas aplicações como capazes de analisar amostras com fibras de celulose, com resultados de coeficiente de variação (CV) abaixo do 10 %, valor requerido pelo Comité Europeu de Normalização (CEN). Os estudos realizados referenciados, em amostras de celulose microcristalina em concentrações até 100 mgC/L e com diâmetros de partículas até 100 µm. As Normas Europeias afirmam que sistemas baseados na oxidação UV não são adequados para determinação de micro celulose (GE, 2015^a; Shimadzu, 2014^a; CEN, 1997).

O valor do ensaio em branco nos analisadores TOC é tratado de maneiras diferentes consoante o equipamento. Alguns equipamentos dispõem da opção de marcar e ajustar o “zero”, ou seja, o sinal correspondente ao branco. Noutros insere-se o valor do branco em unidades do sinal instrumental para que este o desconte, enquanto outros equipamentos acumulam o valor do branco (APHA *et al.*, 2012).

1.6.3. Métodos de Oxidação

Método de Combustão de Alta Temperatura

O método de combustão de alta temperatura baseia-se na homogeneização da amostra e respetiva diluição, se necessário, e conversão de todas as diferentes formas de carbono na forma de CO₂ num reator aquecido empacotado com um catalisador de oxidação, como o óxido de cobalto, metais do grupo da platina ou cromato de bário, onde ocorre a oxidação da amostra. O CO₂ produzido da oxidação de carbono orgânico e inorgânico é transportado por um gás de arraste e medido num NDIR.

A medição de IC é realizada por injeção da amostra na câmara de reação isolada com grânulos de quartzo revestidos por ácido fosfórico. Sob condições ácidas, todo o IC é convertido em CO₂ que é medido no NDIR.

Em alternativa, pode-se converter os carbonatos inorgânicos em CO₂ com adição ácido e remover o CO₂ por purga antes da injeção da amostra. A amostra contém apenas a fração de NPOC do carbono total, neste caso uma determinação de VOC também é necessária para medir o TOC verdadeiro.

Alguns carbonatos necessitam de uma temperatura de combustão acima de 950°C para serem destruídos. Em equipamentos que utilizam temperaturas mais baixas, 680°C, a medição do IC em separado é realizada num outro reator sob condições ácidas, sendo o CO₂

igualmente detetado. A vantagem das temperaturas baixas encontra-se na fusão dos sais dissolvidos ser minimizada, o que permite valores de ensaio branco mais baixos. Os gases provenientes da combustão, tal como o vapor de água, compostos halogenados e óxidos de azoto podem interferir com o sistema de deteção, pelo que cada fabricante terá o seu sistema de eliminação desta interferência (APHA *et al.*, 2012).

Na Figura 1.2 encontra-se esquematizado o funcionamento de um analisador TOC pelo método de combustão.

Método de Persulfato-Ultravioleta

Os métodos de oxidação com persulfato baseiam-se na realização da oxidação por ação do persulfato na presença de luz UV, dependendo desta para ativação dos reagentes. Estes métodos oferecem medições rápidas e precisas para pequenas quantidades de carbono orgânico em água. O CO₂ produzido é transportado por um gás de arraste inerte e medido num NDIR ou pode ser separado no líquido por uma membrana seletiva onde, por alteração na condutividade medida se determina o CO₂ que passa na membrana (APHA *et al.*, 2012).

Método de Oxidação Húmida

O método de oxidação por via húmida realiza a oxidação por ação de persulfato a temperaturas entre 116 a 130°C. Este método utiliza o mesmo princípio da oxidação com persulfato-UV diferindo no facto deste utilizar o calor para aumentar a eficiência oxidante do persulfato em vez de radiação UV (APHA *et al.*, 2012).

Método de Oxidação Supercrítica

O método de SCWO combina as técnicas oxidação química e húmida em estado supercrítico, que consiste na adição de um ácido oxidante à amostra, o IC é removido por purga e a amostra é oxidada com persulfato a temperaturas elevadas que convertem a amostra do seu estado líquido a supercrítico, tal como representado na equação 1.9. A água entra em estado supercrítico a 374°C e 218 atm, pelo que para maximizar a eficiência da reação de oxidação química húmida a tecnologia SCWO possui um reator de titânio que opera a 375°C e 218 atm. Quando completamente oxidada a amostra é transferida para um separador gás/líquido e o CO₂ isolado é medido num NDIR (GE, 2008^b).

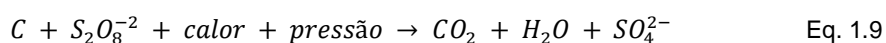


Diagrama do funcionamento do Analisador TOC-L – Método Combustão Alta Temperatura

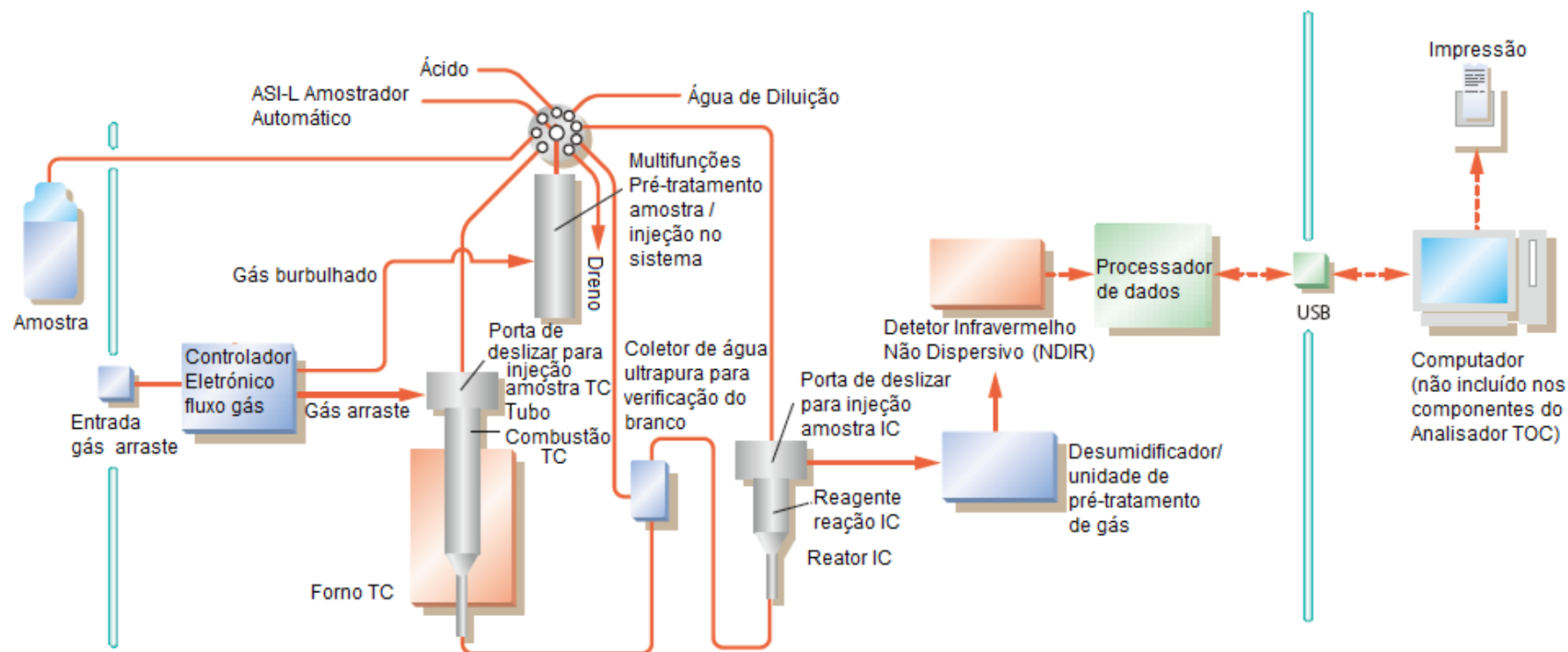


Figura 1.2 – Diagrama de funcionamento de um Analisador TOC-L (Adaptado de: Shimadzu, 2014^b)

1.6.4. Interferências

A fração de IC é por vezes maior que a fração de TOC. Nestes casos eliminar ou compensar as interferências de IC requer múltiplas determinações para medir o valor verdadeiro de TOC. As interferências de IC podem ser removidas por acidificação das amostras a um pH de 2,0 ou menos de modo a converter todas as formas de carbonato e bicarbonato de IC em ácido carbónico (CO_2 dissolvido) como se pode observar na Figura 1.3. Seguidamente, a purga das amostras realiza-se através de um gás inerte que remove o CO_2 por volatilização. Tal como já foi referido, podem ocorrer perdas de VOC.

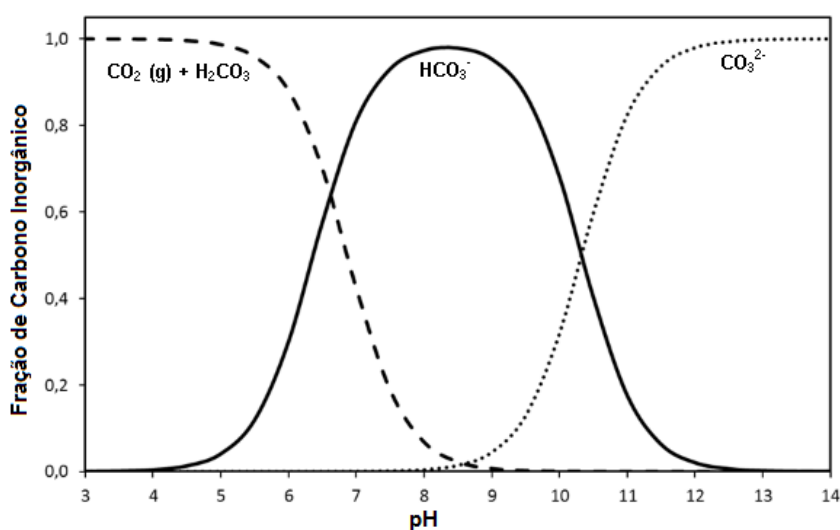
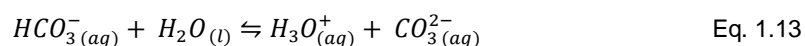
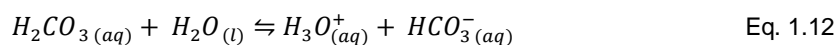
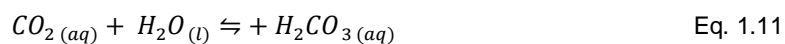
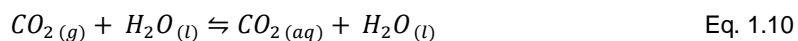


Figura 1.3 – Frações de Carbono Inorgânico em função do pH (Adaptado de Souto *et al.*, 2014)

A adição de ácido ao sistema aumenta a concentração de iões H_3O^+ , o que conduz ao deslocamento do equilíbrio no sentido inverso (Eq. 1.13) formando desse modo mais bicarbonato. Quanto mais ácido for adicionado ao bicarbonato mais ácido carbónico se forma (Eq. 1.12) e mais este se dissocia em dióxido de carbono e água (Eq. 1.11). O CO_2 em excesso é então libertado para a atmosfera (Eq. 1.10).



No entanto, a purga também remove o VOC e a medição de carbono orgânico após a eliminação das interferências de IC corresponde a uma determinação de NPOC. O verdadeiro

TOC envolve a determinação de VOC da amostra. Em muitas águas superficiais e subterrâneas a contribuição de VOC para o verdadeiro TOC é insignificante.

Alternativamente, a interferência de IC pode ser compensada com a medição separada de carbono total (TC) e carbono inorgânico total (TIC), sendo o TOC a diferença entre estes. Este método é particularmente adequado para as amostras nas quais o TIC total é menor ou igual ao valor de TOC.

Substâncias orgânicas purgáveis, tais como benzeno, tolueno, ciclo-hexano e clorofórmio podem ser purgadas juntamente com o IC. Na presença destas substâncias muito voláteis a concentração de TOC é determinada separadamente, ou seja, pelo método diferencial. Ao utilizar o método diferencial, o valor de TOC deve ser maior, ou pelo menos, de concentração semelhante à de TIC.

A fração purgável de TOC é função das condições específicas do equipamento utilizado. A temperatura da amostra e salinidade, a taxa de fluxo de gás, o tipo de gás de arraste, as dimensões dos vasos de purga, o volume de purgado e o tempo de purga afetam a divisão de TOC em frações Purgável e Não Purgável. Quando se mede separadamente VOC e NPOC da mesma amostra, utilizam-se condições idênticas para purgar durante a medição de VOC e para purgar a amostra para a análise de NPOC (CEN, 1997; APHA *et al.*, 2012).

1.7. Carência Química de Oxigénio

O CQO e o CBO são parâmetros de elevada importância na caracterização de efluentes industriais de modo a observar a biodegradabilidade. O CQO é uma medida que equivale ao oxigénio consumido na oxidação da matéria orgânica por um oxidante químico forte. Devido às suas propriedades químicas únicas o ião dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) é o oxidante mais utilizado, durante o ensaio este é reduzido a ião crómio (Cr^{3+}). Amos os compostos orgânicos e inorgânicos presentes nas amostras são oxidados, caso seja desejado medir a CQO orgânico ou inorgânico em separado deve ser realizado um pré-tratamento da amostra de modo a distingui-las.

Este método é frequentemente utilizado na medição de poluentes nas estações de tratamento de águas residuais (APHA *et al.*, 2012).

1.7.1. Métodos de determinação de Carência Química de Oxigénio

Os dois métodos utilizados para determinação de CQO são o refluxo aberto (ISO 6060) e o método de refluxo fechado também designado por método à pequena escala (ISO 15705). Ambos os métodos originam resíduos químicos perigosos.

O método de refluxo por aberto é adequado para uma grande variedade amostras, contudo necessita de uma grande quantidade de amostra e reagentes.

Os métodos por refluxos fechados são mais económicos tanto na utilização de amostras como de reagentes com sais metálicos e por consequência geram menores quantidades de resíduos perigosos, no entanto, neste método a homogeneização da amostra e o tamanho das partículas em suspensão são críticos, para obter resultados reprodutíveis. Por vezes, é necessário reduzir o tamanho das partículas em suspensão, recorrendo a dispersores. Comercialmente, encontram-se disponíveis tubos com reagentes já preparados (Yousefian, 2000).

1.7.2. Interferências

A oxidação da matéria orgânica na maioria dos compostos orgânicos é de 95 a 100 % do valor teórico. Compostos como a piridina, hidrocarbonetos aromáticos e similares resistem à oxidação, enquanto compostos orgânicos voláteis reagem mediante o seu contato com o oxidante, compostos alifáticos de cadeia linear são oxidados de forma mais eficaz na presença de um catalisador de sulfato de prata.

A interferência mais comum acontece na presença do ião cloreto que reage com sulfato de prata e precipita cloreto de prata, inibindo a atividade catalítica da prata. Brometo, iodeto e qualquer ou outro reagente que iniba o ião prata pode interferir de forma semelhante ao cloreto. Estas interferências são contrariadas pela ação oxidante do próprio ião dicromato. No entanto, cloretos, brometos ou iodetos podem reagir com o dicromato produzindo a forma elementar dos halogéneos e o ião crómio, não permitindo a realização de uma digestão rigorosa, conduzindo a resultados com elevados erros. As dificuldades causadas pela presença de iões cloreto podem ser superadas, mas não na totalidade, pela adição de sulfato de mercúrio (HgSO_4) antes do refluxo. Desta forma o ião cloreto é convertido em cloromercurato (II) solúvel. Em amostras de águas salinas os cloretos podem ser removidos por precipitação com iões prata e filtração antes da digestão.

O amoníaco e derivados, presentes nos resíduos ou produzidos a partir da matéria orgânica não oxidada que contenha azoto, não são oxidados. No entanto, o cloro elementar reage com esses compostos, pelo que torna-se difícil fazer correções às interferências de cloretos.

O nitrito (NO^{2-}) representa um CQO de $1,1 \text{ mgO}_2/\text{mgNO}^{2-}\text{-N}$, porém as concentrações de NO^{2-} em águas raramente excedem 1 ou $2 \text{ mgNO}^{2-}\text{-N/L}$ a sua interferência é considerada insignificante e, geralmente, ignorada. Quando significativa, esta interferência para ser eliminada pela adição de 10 mg de ácido sulfâmico por cada $\text{mgNO}^{2-}\text{-N}$ presente no volume de amostra, também deve ser adicionada igual quantidade ao ensaio em branco com água destilada.

Os compostos inorgânicos reduzidos, tais como, compostos de ferro (II), de manganês (II), sulfuretos, etc., são oxidados quantitativamente nas mesmas condições do ensaio CQO. Em amostras com quantidades significativas destes compostos pode ser assumida oxidação

estequiométrica a partir da concentração inicial conhecida destes compostos interferentes serem realizadas correções ao valor de CQO obtido.

1.7.3. Problemas ambientais e de segurança

As análises de CQO geram resíduos perigosos que contêm mercúrio, crômio hexavalente, ácido sulfúrico e sais de prata. O maior problema é o uso do mercúrio, se a contribuição de cloreto for negligenciável, o uso de HgSO_4 pode ser suprimido.

Os métodos envolvem o manuseamento de soluções quentes de ácido sulfúrico concentrado, a adição da amostra à solução ácida pode levar à libertação de gases tóxicos, nomeadamente ácido cianídrico e ácido sulfúrico, pelo que a operação deve ser realizada num local ventilado, preferencialmente numa *hotte*.

1.8. Correlação TOC vs CQO

Tal como já foi referido, as análises de CQO e CBO são cada vez mais substituídas por análises de TOC em águas residuais. Têm sido encontradas boas correlações entre TOC e CQO (coeficientes de correlação acima de 0,9). As medições de TOC são mais rápidas e precisas, além de permitem uma redução com a mão-de-obra, produtos químicos e energia. Uma análise de TOC pode demorar 3 a 10 minutos, enquanto uma análise de CQO pelos métodos mais utilizados demora mais de 2 horas.

Embora, a legislação ambiental determine os valores limites da presença de matéria orgânica em águas residuais em termos de CQO, encontrar uma correlação entre estes dois métodos é uma mais-valia. Existem diversas formas de calcular corretamente o fator de correlação, FC , entre TOC e CQO. Uma delas consiste no quociente entre os valores de CQO (mgO_2/L) e os valores de TOC (mgC/L), indicado na equação 1.14.

$$FC = \frac{CQO}{TOC} \quad \text{Eq. 1.14}$$

Além dos compostos orgânicos, outros compostos como nitritos, brometos, iodetos, iões metálicos ou enxofre podem ser oxidados e influenciar o fator de correlação. Pelo que este fator pode variar entre 2,5 e 4 dependendo das águas residuais, como já foi referido esta correlação deve ser determinada por tipo de matriz.

Na União Europeia, em geral, é utilizado o FC 3 para conversão de TOC a CQO (APA, 2006).

As concentrações de CQO e TOC são expressas em concentração mássica, pelo que as massas molares dos dois reagentes da equação 1.14 são utilizadas para a conversão. A proporção de concentração de carbono para a concentração de oxigénio corresponde à

correlação TOC vs CQO. Assumindo 1000 mg/L como base de cálculo e tendo a Eq. 1.14 como base.

$$C: \frac{1000 \text{ mg/L}}{12 \text{ E}03 \text{ mg/mol}} = 83,33 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \quad \text{Eq. 1.15}$$

$$O: \frac{1000 \text{ mg/L}}{32 \text{ E}03 \text{ mg/mol}} = 31,25 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \quad \text{Eq. 1.16}$$

O fator de conversão derivado da massa molar é dado pela equação 1.17.

$$\frac{83,33 \text{ mmol/L}}{31,25 \text{ mmol/L}} = 2.67 \quad \text{Eq. 1.17}$$

No caso de substâncias orgânicas a razão entre C e O₂ é diferente pelo que influencia o fator de conversão. Amostras podem conter diferentes compostos orgânicos e isso faz com que a conversão possa assumir diferentes valores dependendo da quantidade de oxigênio ligada a compostos orgânicos.

A análise estatística permite obter a correlação linear, traduzida pela equação 1.18 (GE, 2015^b; Shimadzu, 2014^c).

$$TOC = a + CQO \times b \quad \text{Eq. 1.18}$$

sendo,

a a ordenada na origem;

b o declive da reta de regressão linear.

Uma vez estabelecida a equação da reta pode ser avaliado o erro cometido pela conversão do TOC em CQO desta forma. A determinação do erro relativo, *Er*, em percentagem é dada pela equação 1.19.

$$Er (\%) = \frac{X_{exp} - X_v}{X_v} \times 100 \quad \text{Eq. 1.19}$$

sendo,

X_{exp} o valor obtido experimentalmente, ou a média aritmética de valores obtidos, ou neste caso o valor obtido pela correlação mgO₂/L;

X_v o valor aceite como verdadeiro, ou neste caso o valor de CQO determinado pelo laboratório em mgO₂/L.

O erro relativo exprime a componente de erros sistemáticos. Cabe ao laboratório definir

o critério de aceitação. Um valor de *Er* inferior ou igual a 5% é em muitos casos satisfatório (RELACRE, 2000).

1.9. Validação de Métodos Analíticos

O processo de validação de métodos de ensaio consiste na verificação dos requisitos específicos que são adequados para a finalidade pretendida, pelo que se deve validar métodos não normalizados, métodos criados ou desenvolvidos pelo próprio laboratório ou métodos normalizados usados fora do âmbito para os quais foram concebidos e em ampliações de métodos normalizados (DOQ-CGCRE-008, 2011). Estes devem estar descritos de forma detalhada de modo a qualquer pessoa com formação adequada os possa executar.

Os parâmetros de validação devem estar claramente definidos no planeamento da validação bem como os critérios de aceitação.

Os parâmetros avaliados para a validação dependem do tipo de método em causa, isto é, em análises quantitativas os parâmetros importantes são a seletividade, a gama de trabalho, limites analíticos (deteção e quantificação), sensibilidade, veracidade, robustez e incerteza, já em análises qualitativas os parâmetros mais importantes a validar são o limite de deteção, a seletividade, a robustez e a incerteza (se aplicável e possível) (Castro, 2010).

Quando a validação é aplicada a gamas vestigiais, todos os requisitos acima são importantes, no caso de gamas mais elevadas limites analíticos deixam de ser um ponto crítico, para métodos inovadores, o estudo da robustez do método poderá ser um fator determinante para validar o mesmo. Assim, é da responsabilidade de cada laboratório analisar quais os parâmetros a incluir no seu plano de validação (RELACRE, 2000). Ainda assim, existem vários guias e normas de validação que sugerem quais os parâmetros mais importantes para a validação.

1.9.1. Seletividade

A seletividade de um método é a capacidade de identificar e distinguir um analito em particular numa mistura complexa sem interferência de outros componentes. A matriz da amostra pode conter componentes que interferem no desempenho da medição. Os interferentes podem aumentar ou reduzir o sinal, a magnitude do efeito também pode depender da concentração.

As possíveis interferências podem ser avaliadas através de testes de recuperação. Estes devem ser realizados em várias amostras, com a mesma matriz, variando a concertação de padrão adicionado em concentrações conhecidas e ao longo da gama de trabalho. Os testes devem ser realizados em duplicado e em condições de repetibilidade.

Um método analítico encontra-se apto quando é considerado seletivo, ou seja, na

prática quando se demonstra que é possível recuperar o analito, dentro de um intervalo de aceitação (DOQ-CGCRE-008, 2011; RELACRE, 2000).

O termo especificidade tem sido historicamente utilizado para definir conceitos muito semelhantes, distinguindo-se da seletividade como o termo utilizado para um método que dê resposta a um só analito, enquanto a seletividade classifica um método que produz resposta para vários analitos mas pode distinguir a resposta de um analito da dos restantes, no entanto, na literatura mais recente é utilizado apenas o termo de seletividade (Eurachem / CITAC Guide CG 4, 2012; DOQ-CGCRE-008, 2007; DOQ-CGCRE-002, 2011).

1.9.2. Gama de Trabalho

Em análises quantitativas, o intervalo de concentrações, experimental e estatisticamente validado, é designado por gama de trabalho.

A escolha da gama de trabalho é realizada tendo em vista que esta deve cobrir toda a gama de concentração das amostras, sendo recomendado que a concentração mais frequente das amostras incida sobre o centro da gama.

A gama de trabalho pode ser avaliada pelo teste de homogeneidade de variâncias, para tal são realizadas 10 réplicas do primeiro e último padrão (x_1 e x_N) de forma independente e são determinadas as variâncias associadas a esses padrões (S_i^2) pela equação 1.20.

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad \text{Eq. 1.20}$$

sendo,

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^n y_{i,j}}{n_i} \quad \text{Eq. 1.21}$$

para $i = 1$ e $i = N$.

sendo,

i o número do padrão ($i = 1, \dots, N$)

j o número de réplicas ($j = 1, \dots, n$)

N o número de pontos da curva de calibração;

n o número de réplicas.

As variâncias são testadas pelo teste de significância (PG) para verificar a existência de diferenças significativas nos limites da gama de trabalho. O valor de PG é calculado pela equação 1.22 ou 1.23.

$$PG = \frac{S_{10}^2}{S_1^2} \quad \text{Eq. 1.22}$$

para $S_{10}^2 > S_1^2$ ou,

$$PG = \frac{S_1^2}{S_{10}^2} \quad \text{Eq. 1.23}$$

para $S_1^2 > S_{10}^2$.

O valor de PG é comparado com o valor tabelado da distribuição de Fisher ($F_{\text{crítico}}$), para $n-1$ graus de liberdade. As diferenças entre as variâncias do primeiro e último ponto são significativas se $PG > F_{\text{crítico}}$, e caso assim seja, a gama de trabalho deve ser reduzida até $PG \leq F_{\text{crítico}}$ (ISO 8466-1).

1.9.3. Linearidade

A calibração indica a relação entre a resposta de um sistema de medida e uma quantidade de conhecida substância. A calibração analítica permite, através do sinal de resposta do equipamento de análise, estabelecer uma relação com a concentração conhecida de uma substância padrão. Com esta relação, tipicamente linear, pode-se determinar a concentração em amostras, por interpolação na reta de calibração. A reta de calibração deve ser definida a partir de padrões com concentrações equidistantes ao longo da gama de trabalho. O número de pontos da curva de calibração deve ser idealmente 10, não devendo ser inferior a cinco.

A linearidade é a relação diretamente proporcional entre o sinal instrumental e a concentração dentro de um intervalo específico. Esta avaliou-se segundo as normas ISO 8466-1 e é dada pela equação 1.24.

$$y = a + bx \quad \text{Eq. 1.24}$$

sendo,

y o sinal instrumental;

a a ordenada na origem;

b o declive da reta;

x a concentração de analito.

Os coeficientes a e b da reta de regressão linear podem ser determinados pelo método dos mínimos quadrados, como indicado nas equações 1.25 e 1.26.

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y})]}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Eq. 1.25}$$

$$a = \bar{y} - b \times \bar{x} \quad \text{Eq. 1.26}$$

sendo,

x_i a concentração do padrão i (com $i = 1, \dots, N$);

\bar{x} a média dos valores das concentrações dos padrões;

y_i o sinal instrumental do padrão com concentração x_i (com $i = 1, \dots, N$);

\bar{y} a média dos valores de sinal instrumental.

Os coeficientes a e b apresentam a estimativa da verdadeira função que é limitada pela dispersão inevitável do método. A precisão da estimativa é quantificada pelo desvio padrão residual ($S_{y/x}$) da reta de regressão que exprime a dispersão de valores do sinal instrumental em torno da curva de calibração. Este é dado pela equação 1.27.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i)]^2}{N-2}} \quad \text{Eq. 1.27}$$

sendo,

\hat{y}_i – o valor estimado a partir dos resultados de y_i dos padrões de concentração x_i .

Os desvios padrão de a e b , S_a e S_b , são dados pelas equações 1.28 e 1.29.

$$S_a = S_{y/x} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \times \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Eq. 1.28}$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Eq. 1.29}$$

Ao limites de confiança de a e b podem ser calculados para um nível de confiança desejado e $N-2$ graus de liberdade, são dados pelas equações 1.30 e 1.31.

$$a \pm tS_a \quad \text{Eq. 1.30}$$

$$b \pm tS_b \quad \text{Eq. 1.31}$$

sendo,

t o valor t -Student.

Quando a função é de calibração não linear, por exemplo para um polinómio de segundo grau, de acordo com a ISO 8466-2, é dada pela equação 1.32.

$$y = a + bx + cx^2 \quad \text{Eq. 1.32}$$

O desvio padrão residual de um polinómio de segundo grau, S_{y2} , é dado pela equação 1.33.

$$S_{y2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-3}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i + cx_i^2)]^2}{N-3}} \quad \text{Eq. 1.33}$$

A linearidade pode ser verificada por testes de significância para não linearidade. Esta última é geralmente corrigida pelo uso de funções de calibração não linear ou pela escolha de uma gama de trabalho mais restrita. Ou seja, através do modelo estatístico, de acordo com a norma ISO 8466-1, a partir de um conjunto de pares ordenados, calcula-se a função de calibração linear (ISO 8466-1) e a função de calibração não linear (ISO 8466-2), bem como os respetivos desvios padrões residuais, $S_{y/x}$ e S_{y2} .

O teste de significância consiste na determinação da diferença das variâncias, DS^2 , dos dois ajustes e é calculada pela equação 1.34.

$$DS^2 = (N - 2) \times S_{y/x}^2 - (N - 3) \times S_{y2}^2 \quad \text{Eq. 1.34}$$

O valor de teste PG é a razão entre a diferença de variância dos dois ajustes pela variância da calibração não linear, como indicado na equação 1.35.

$$PG = \frac{DS^2}{S_{y2}^2} \quad \text{Eq. 1.35}$$

O valor de PG é comparado com $F_{\text{crítico}}$, para os seguintes graus de liberdade: $f_1 = 1$ e $f_2 = n-3$. Assim, se $PG > F_{\text{crítico}}$ a função é de calibração não linear, e caso assim seja, a gama de trabalho deve ser reduzida até $PG \leq F_{\text{crítico}}$. Caso se justifique recorrer à ISO 8466-2 ou a uma função suscetível a bom ajuste.

A avaliação da linearidade também pode ser realizada pelo cálculo do coeficiente de correlação, r , indicado na equação 1.36.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y})]}{\sqrt{[\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \times \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2]}} \quad \text{Eq. 1.36}$$

O valor do r varia entre -1 e 1. Curvas de calibração devem apresentar, geralmente, valores de r superiores a 0,995, sendo este um critério de cada Laboratório e do próprio método analítico (RELACRE, 2000).

1.9.4. Sensibilidade

A sensibilidade é a característica de um método (ou equipamento) de distinguir pequenas diferenças de concentração do analito de interesse.

A sensibilidade pode ser definida como o quociente entre um acréscimo de valor lido (ΔL) e a variação da concentração resultado daquele acréscimo (ΔC). Numa curva de calibração, a sensibilidade corresponde à derivada de 1ª ordem da curva nessa zona de concentração. Na prática a sensibilidade pode ser obtida pelo declive da curva de calibração, como resultado, o método terá mais sensibilidade quanto mais pequenas forem as variações e maior as variações da resposta do equipamento, ou seja, quanto maior for o declive.

$$\text{Sensibilidade} = \frac{\Delta L}{\Delta C} = \frac{\delta y}{\delta x} = b \quad \text{Eq. 1.37}$$

1.9.5. Limites Analíticos do Método de Ensaio

Limite de Detecção (LD)

A quantidade mínima que um método consegue detetar de analito numa amostra com uma dada confiança estatística razoável (geralmente 95 %). Esta medida tem um carácter qualitativo na medida que não se deseja quantificar com o valor exato, pretende-se distinguir a concentração mínima de amostra relativamente ao ensaio em branco.

Quando a análise de um analito numa amostra passa por uma calibração linear, o LD pode ser estimado com base no desvio padrão residual e no declive, como indicado na equação 1.38.

$$LD = \frac{3,3 \times S_{y/x}}{b} \quad \text{Eq. 1.38}$$

Limite de Quantificação (LQ)

A menor concentração medida a partir da qual é possível a quantificação do analito. Na prática, corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco).

À semelhança do LD, o LQ na quantificação do analito numa amostra pode ser estimado com base no desvio padrão residual e no declive, como indicado na equação 1.39.

$$LQ = \frac{10 \times S_{y/x}}{b} \quad \text{Eq. 1.39}$$

O LQ deve ser testado experimentalmente. Este teste pode ser realizado através da quantificação de padrões em concentração próxima ou igual à do LQ estimado, o erro relativo dessa análise não deve exceder, tipicamente, 10 % para que o limite seja aceite.

1.9.6. Precisão

A norma ISO 5725 define precisão, também designada por fidelidade (sendo o primeiro termo geralmente o mais utilizado), como o grau de concordância entre valores medidos, obtidos por medições repetidas sobre uma mesma amostra ou padrão, no mesmo objetivo ou em objetivos similares, ou seja, descrever numericamente a dispersão, o desvio padrão, a variância ou o coeficiente de variação dos resultados entre ensaios independentes, repetidos, em condições de repetibilidade, de reprodutibilidade e de precisão intermediária (ISO 5725-1:1994; VIM, 2012).

Repetibilidade

A precisão de medição sob um conjunto de condições de repetibilidade, as quais incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo (VIM, 2012).

O limite de repetibilidade, r_i , é o valor máximo para a diferença absoluta entre dois resultados da medição (x_i, x_{i-1}) em condições de repetibilidade, com nível de confiança específico (normalmente 95 %). Os resultados são aceitos sempre que satisfaçam o critério $|x_i - x_{i-1}| \leq r_i$ numa série de medições ($n \geq 10$) para ensaios realizados no próprio laboratório.

A estimativa da variação de um método de análise pode ser determinada pela média ponderada das estimativas das variações das várias séries de medições nas condições de repetibilidade, como indicado na equação 1.40.

$$S_{ri}^2 = \frac{\sum_{w=1}^p [(n_{wi} - 1) S_{wi}^2]}{\sum_{w=1}^p (n_{wi} - 1)} \quad \text{Eq. 1.40}$$

sendo,

S_{ri}^2 a variância de repetibilidade associada aos resultados considerados para cada nível de concentração i , para cada laboratório;

S_{wi}^2 a variância associada aos resultados considerados, para cada laboratório;

w o nº de séries de medições consideradas;

$(n_{wi} - 1)$ o nº de graus de liberdade da série de medições para cada nível de concentração i ;

p o nº de laboratórios participantes.

O r_i para o nível de confiança de 95 % é dado pela equação 1.41.

$$r_i = t\sqrt{2}S_{ri} = 1,96\sqrt{2}S_{ri} \quad \text{Eq. 1.41}$$

sendo,

S_{ri} o desvio padrão de repetibilidade associado aos resultados considerados para cada nível de concentração i ;

t o valor de *Student* para $(n_{wi} - 1)$ e para um nível de confiança desejado.

O coeficiente de variação de Repetibilidade, CV_{ri} , para cada nível de concentração, expresso em percentagem, é dado pela equação 1.42.

$$CV_{ri}(\%) = \frac{S_{ri}}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Eq. 1.42}$$

O critério de aceitação do CV_{ri} é pode ser definido pelo próprio laboratório e depende da especificidade de cada método e da gama de concentração em que se trabalhe (ISO 5725-2:1994; RELACRE, 2000).

Precisão Intermediária

Condições de precisão intermediária compreendem o mesmo procedimento de medição, o mesmo local e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares, ao longo dum período extenso de tempo, porém pode incluir outras condições que envolvam mudanças, tais como, diferentes operadores, diferentes sistemas de medição, novas calibrações e novos padrões (VIM, 2012), é reconhecida como a medida de precisão mais representativa da variabilidade dos resultados num laboratório, pelo que é a mais aconselhada a utilizar.

Geralmente, esta medida de precisão é função da gama de concentração do ensaio e o seu cálculo é efetuado, preferencialmente, a partir dos resultados obtidos, após a eliminação dos resultados aberrantes. A representação gráfica de $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ em função do número da amostra, j , é uma ferramenta útil para a melhor visualização dos resultados aberrantes. A sua determinação pode ser realizada através de cartas de controlo de amplitude ou pela equação 1.43.

$$Si = \sqrt{\frac{1}{t(n-1)} \sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2} \quad \text{Eq. 1.43}$$

sendo,

Si o desvio padrão da precisão intermediária;

t o nº total de amostras medidas;

n o nº réplicas de cada amostra;

j o nº da amostra ($j = 1, \dots, t$);

k o nº do resultado obtido da amostra j ($k = 1, \dots, n$);

y_{jk} o resultado individual (k) para a amostra j ;
 \bar{y}_j a média aritmética dos resultados da amostra j .

Deste modo, a precisão intermediária é calculada para t valores de n ensaios de amostras ou padrões, fazendo variar as condições de possível interesse acima referidas, sendo este cálculo baseado na dispersão entre ensaios (ISO 5725-6:1994; RELACRE, 2000).

O coeficiente de variação da precisão intermediária, CV_{Si} , para cada nível de concentração, expresso em percentagem, obtido à semelhança do CV_{ri} mas utilizando o S_i .

Reprodutibilidade

A precisão de medição sob um conjunto de condições de reprodutibilidade, as quais incluem diferentes locais, operadores, sistemas de medição e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares. Os diferentes sistemas de medição podem utilizar procedimentos de medição diferentes (VIM, 2012).

A reprodutibilidade de um método é obtida por ensaios interlaboratoriais. A variância associada à reprodutibilidade, S_{Ri}^2 , é dada pela soma da variância interlaboratorial, S_{Li}^2 , e da variância da repetibilidade, S_{ri}^2 .

1.9.7. Veracidade

A veracidade também designada por justeza de medição consiste no grau de concordância entre a média uma grande série de valores medidos em replicado e um valor de referência aceite. A veracidade não é uma grandeza e, portanto, não pode ser expressa numericamente. Porém a norma ISO 5725 apresenta medidas para o grau de concordância.

Erro de justeza (*bias*) é o termo utilizado para a diferença entre o valor esperado e o valor de referência aceite, é a estimativa de um erro sistemático (VIM, 2012; ISO 5725).

A avaliação da veracidade dos resultados obtidos em termos de *bias* pode ser realizada com a utilização de materiais de referência certificados (MRC) e ensaios interlaboratoriais.

Os MRC devem ser utilizados sempre que possível no processo de validação de um método de ensaio. Um MRC contém um valor de uma grandeza e uma incerteza associada

Os ensaios interlaboratoriais podem ter diversas finalidades, como avaliar o desempenho de um laboratório participante nos ensaios interlaboratoriais ou estudar as características de um método de análise, como a reprodutibilidade. No caso da avaliação do desempenho do laboratório, esta pode ser feita por meio de determinação do fator de desempenho Z (Z -score), como indicado na equação 1.44.

$$Z = \frac{X_{lab} - X_v}{S} \quad \text{Eq. 1.44}$$

sendo,

X_{lab} o valor obtido pelo laboratório;

X_v o valor aceite como verdadeiro (estabelecido no ensaio interlaboratorial);

S a unidade de desvio.

A unidade de desvio utilizada pode ser o desvio padrão da média dos laboratórios no ensaio interlaboratorial, a incerteza de X_v , ou outra unidade de desvio que cumpra os critérios de exigência da entidade organizadora do ensaio interlaboratorial. O critério de avaliação indica de acordo com o valor de $|Z|$ se o resultado é satisfatório ($|Z| \leq 2$), questionável ($2 < |Z| \leq 3$) ou incorreto ($|Z| > 3$) (Eurachem / CITAC Guide CG 4, 2012; RELACRE, 2000).

Bias quando aplicado a uma série de resultados de ensaio implica uma combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos, pelo que este pode ser expresso como recuperação analítica.

A recuperação, R , de um analito pode ser estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do analito (*spike*). A escolha da concentração da fortificação deve ser baseada na gama de trabalho de modo a serem avaliadas concentrações nos extremos e o centro da gama. A recuperação é dada pela equação 1.45 (DOQ-CGCRE-008, 2011).

$$R (\%) = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 1.45}$$

sendo,

C_1 a média da concentração do analito na amostra fortificada;

C_2 a média da concentração do analito na amostra não fortificada;

C_3 a concentração conhecida do analito adicionada à amostra.

Exatidão

A exatidão de medição corresponde ao grau de concordância entre um valor medido e um valor aceite convencionalmente como verdadeiro de uma mensuranda. Esta não é uma grandeza e não lhe é atribuído um valor numérico. Uma medição é dita exata quando proporciona um erro de medição menor. O termo “exatidão de medição” não deve ser utilizado no lugar de veracidade de medição, assim como precisão não deve ser utilizado para expressar a exatidão de medição (VIM, 2012, RELACRE, 2000). A Figura 1.4 ilustra a classificação dos resultados em termos de exatidão e precisão.



Figura 1.4 – Classificação de conjunto de dados quanto à precisão e exatidão

1.9.8. Robustez

A robustez de um método mede a sensibilidade que este apresenta face a pequenas variações. Um método é mais robusto quanto mais insensível for perante pequenas variações que possam ocorrer quanto está a ser executado. A robustez do método tem uma relação direta com a precisão, pois quanto maior for a robustez de um método, maior será a confiança nos resultados finais relativamente à sua precisão.

A determinação da robustez de um método é geralmente realizada pelo teste de *Youden*, que avalia a robustez de um método e a influência de cada uma das variações nos resultados finais. Em alternativa ao teste de *Youden*, o método de ensaios é testado em condições de precisão intermediária, isto é, fazendo variar condições operatórias dentro do próprio laboratório, ao longo de um elevado número de dias, obtendo um número significativo de resultados. A estes resultados é realizada uma análise detalhada e cuidada dos resultados em termos de precisão do método.

Quando se pretende avaliar se dois resultados A e B têm diferenças significativas entre si, em termos de precisão, pode-se recorrer ao teste F. À semelhança do teste de significância que avalia a gama de trabalho, este baseia-se no cálculo da razão (*PG*) entre as variâncias dos dois resultados (S_A^2 e S_B^2), como indicado na equação 1.46.

$$PG = \frac{S_A^2}{S_B^2} \quad \text{Eq. 1.46}$$

sendo,

PG o teste de significância entre dois resultados A e B.

As variâncias devem ser calculadas de modo que o numerador seja superior ao denominador. Os resultados não apresentam diferenças significativas se $PG \leq F_{\text{crítico}}$ para um dado nível de confiança, e número de graus de liberdade, f_A e f_B iguais a $n-1$ (Castro, 2010; RELACRE, 2000).

1.9.9. Validação do *software*

A validação do *software*, consiste em confirmar os resultados obtidos nos equipamentos, através de um método de cálculo independente. Normalmente, os dados relativos à curva de calibração (concentração e sinal instrumental), são introduzidos numa folha de cálculo, por exemplo de Excel, e replicados os mesmos cálculos para comparação dos resultados. Os resultados devem ser iguais após o arredondamento ao mesmo número algarismos significativos, utilizado na apresentação do resultado.

1.10. Incerteza da Medição

A incerteza de uma medição define-se, segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), como um parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão de valores atribuídos a uma mensuranda, com base nas informações utilizadas. O parâmetro pode ser, por exemplo, um desvio padrão denominado incerteza-padrão (ou um múltiplo dele), ou a metade da amplitude de um intervalo tendo uma probabilidade expandida determinada.

A incerteza de medição inclui componentes provenientes de efeitos sistemáticos, tais como componentes associados a correções e a valores atribuídos a padrões, sempre que possível estes devem ser eliminados. Algumas vezes, não são corrigidos efeitos sistemáticos estimados, no entanto, são incorporados componentes de incerteza de medição associados.

Geralmente, o termo incerteza aparece associado ao conceito de dúvida. No entanto, a determinação da incerteza implica confiança acrescida no resultado de uma medição. Muitas vezes, a incerteza também é associada erradamente ao erro. O erro de uma medição é a diferença entre o valor obtido e o valor de referência aceite. Pelo que, o erro é um valor único, e pode muitas vezes ser aplicado a fim de corrigir um resultado.

O erro tem dois componentes, o aleatório e o sistemático. O erro aleatório é resultado de variações imprevisíveis e dá origem variações nas repetições de análises de uma mesma amostra. Este erro não pode ser corrigido, mas pode ser reduzido com o aumento do número de repetições. Já o erro sistemático é resultado de variações previsíveis no decurso de uma série de análises a uma mesma amostra, que podem contudo manter-se constantes. Este erro é independente do número de repetições realizadas, pelo que não pode ser reduzido, no entanto, quando constante, pode ser corrigido (IPQ, 2012; Eurachem / CITAC Guide CG 4, 2012).

1.10.1. Estimativa da Incerteza de Medição

A estimativa da incerteza associada ao resultado de uma medição pode ser realizada através de uma abordagem “passo a passo”, baseada em informações interlaboratoriais, baseada em dados da validação e/ou controlo da qualidade do método analítico recolhidos em

ambiente intralaboratorial ou uma combinação entre estas abordagens. Em cada abordagem a estimativa da incerteza é realizada com base nos seguintes passos: especificação do mensurado, identificação das fontes de incerteza e o cálculo da incerteza combinada.

A abordagem “passo a passo” baseia-se na estimativa da incerteza de uma medição, no entanto, tem sido desenvolvidas formas de tornar a estimativa mais simples. A validação de métodos analíticos produz dados sobre o desempenho e interferências que podem ser aplicados à estimativa da incerteza. Os parâmetros avaliados na validação de métodos analíticos são obtidos durante o desenvolvimento do método e estudos interlaboratoriais ou segundo procedimentos de validação interna. Fontes individuais de erro normalmente são investigadas apenas quando significativas (Eurachem / CITAC Guide CG 4, 2012).

1.9.10.1. Especificação da mensuranda

A especificação da mensuranda trata-se de uma descrição clara e inequívoca do que irá ser medido e uma expressão quantitativa que relacione o valor do mensurado com os parâmetros que ele depende, isto é, grandezas medidas, constantes, valores do padrão de calibração, etc.

A mensuranda Y é determinada na maioria das vezes a partir de N outras grandezas X_1, \dots, X_N , por uma relação funcional f . As grandezas de entrada X_1, \dots, X_N das quais a grandeza de saída Y depende, podem ser classificadas como grandezas cujos valores e incertezas podem ser diretamente determinados durante a medição ou em grandezas cujos valores e incertezas são incorporados à medição a partir de fontes externas, tais como grandezas associadas a padrões de medições calibrados, materiais de referência certificados e dados de referência obtido de manuais técnicos.

O resultado da medição é uma estimativa de Y designada por y , podendo ser obtida pela equação 1.45 através das estimativas de entrada x_1, \dots, x_N para os valores das N grandezas X_1, \dots, X_N (GUM, 2008). Assim, a estimativa de uma grandeza é definida na equação 1.47 (GUM, 2008).

$$y = f(x_1, \dots, x_N) \quad \text{Eq. 1.47}$$

1.9.10.2. Identificação das Fontes de Incerteza

A identificação o que deverá ser considerado deve ser realizada de uma forma clara, para tal, é fundamental a realização de uma lista das fontes de incerteza mais relevantes. Geralmente é conveniente realizar uma equação para calcular a mensuranda a partir de valores intermédios. Os parâmetros desta expressão devem ter uma incerteza associada com o seu valor, sendo estes potenciais fontes de incerteza. Alguns parâmetros podem não aparecer explicitamente na expressão e, no entanto, serem fontes de incerteza a ser consideradas.

Na medição analítica, é mais usual considerar incertezas associadas a elementos de desempenho e interferências avaliadas na validação do método. Estas contribuições, geralmente, são contribuições dominantes para a estimativa da incerteza e a sua modelação é mais fácil considerando-as como efeitos separados sobre o resultado. Outras contribuições devem ser avaliadas apenas para verificar a sua significância, quantificando apenas as que são significativas.

Um meio de desenvolver uma análise adequada e estruturada das contribuições da incerteza é a realização de um diagrama *causa-efeito* (também conhecido como *Ishikawa* ou “*espinha de peixe*”). Os parâmetros da equação para o cálculo da mensuranda formam as ramificações principais do diagrama, bem como parâmetros de validação que avaliam o desempenho e as interferências do método, tal como a precisão e a veracidade em termos de *bias*. Outros efeitos que interfiram no método como ambientais e de matriz devem ser adicionados ao diagrama.

As fontes típicas de incerteza são as seguintes: amostragem, condições de armazenamento, efeitos instrumentais, pureza dos reagentes, estequiometria pressuposta, condições de medição, efeitos de amostra, efeitos computacionais, correção do branco, efeitos de operador e efeitos aleatórios (Eurachem / CITAC Guide CG 4, 2012).

1.9.10.3. Quantificação da Incerteza

A quantificação da incerteza pode ser realizada através da avaliação de componentes da incerteza a partir de cada fonte individual e depois determinando a incerteza combinada ou determinado diretamente a contribuição combinada das incertezas associadas ao resultado, a partir de uma ou várias fontes identificadas, através dos dados relativos desempenho e aos fatores de interferência determinados na validação do método. Na prática, o mais comum é utilizar uma combinação das duas formas de quantificação de incertezas.

A escolha do procedimento para estimar a incerteza depende dos dados disponíveis sobre o desempenho do método, pois a maioria dos dados necessários para avaliar a incerteza encontram-se no estudo de validação do método. Contudo, os parâmetros estudados na validação podem não cobrir todas as fontes de incerteza e assim devem ser também consideradas outros métodos de quantificação, tais como avaliação da incerteza por quantificação de componentes individuais, por materiais de referência certificados, usando dados de teste de proficiência, métodos empíricos, métodos *ad-hoc*.

A análise à contribuição significativa dos componentes da incerteza combinada é fundamental, pois na prática, é provável que existam contribuições significativas de um pequeno número de componentes. Assim, salvo o caso de existir um grande número de componentes, aqueles que a sua contribuição for inferior a um terço na incerteza combinada, não precisam ser avaliados em detalhe.

A estimativa da incerteza dos parâmetros dos estudos intralaboratoriais e validação

consistem na melhor estimativa disponível de precisão, da veracidade e na quantificação de incertezas associadas ao método que não sejam incluídas nos dois parâmetros referidos. A estimativa da incerteza de precisão deve ser realizada em condições de precisão intermediária e de repetibilidade.

Alguns dos componentes da incerteza podem ser estimados através de uma avaliação do Tipo A, que se realiza a partir da distribuição estatística de valores provenientes de séries de medições e podem ser caracterizadas por desvios padrão. Pelo que a média de uma amostra de n resultados é dada pela equação 1.48.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{Eq. 1.48}$$

O desvio padrão da amostra, s , é dado pela raiz quadrada da variância, S^2 , como indicado na equação 1.49.

$$s = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Eq. 1.49}$$

No caso de e uma grandeza ser determinada à custa de duas variáveis independentes, como é o caso da determinação de TOC obtido pela diferença das determinações independentes de TC e IC, a variância é dada pela equação 1.50.

$$S(TC - IC)^2 = S(TC)^2 + S(IC)^2 - 2 \text{Cov}(TC, IC) \quad \text{Eq. 1.50}$$

sendo,

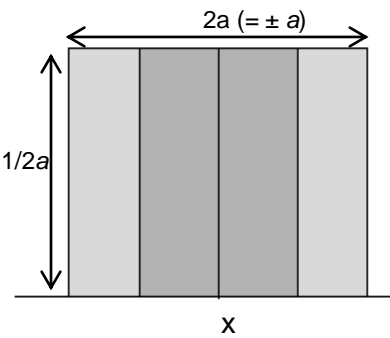
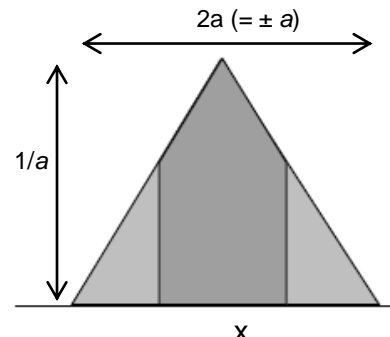
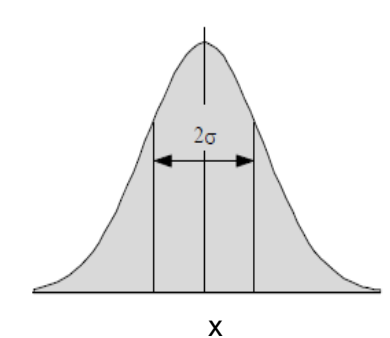
$\text{cov}(TC, IC)$ a covariância entre TC e IC.

O desvio padrão relativo é o desvio padrão de uma amostra de n resultados, divididos pela média dessa amostra. Este é também conhecido como coeficiente de variação, CV, e expresso muitas vezes em percentagem (%), como indicado na equação 1.51.

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Eq. 1.51}$$

Outros parâmetros por uma avaliação do Tipo B, em que a incerteza da medição também pode ser caracterizada por desvios padrão estimados a partir de funções de densidade de probabilidade baseadas na experiência ou em outras informações. A Tabela 1.2 mostra como calcular uma incerteza padrão a partir dos parâmetros das funções de distribuição e dá exemplos de aplicações (Eurachem / CITAC Guide CG 4, 2012).

Tabela 1.2 – Funções distribuição (Adaptado de *Eurachem* / CITAC Guide CG 4, 2012)

Distribuição regular		
<p>Forma</p> 	<p>Utilizar quando:</p> <ul style="list-style-type: none"> Um certificado ou outra especificação com limites sem especificar um nível de confiança (p. ex. 25 mL ± 0,05 mL); Uma estimativa é feita sob a forma de uma faixa máxima (± a) sem se ter conhecimento da forma da distribuição. 	<p>Incerteza</p> $u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$
Distribuição triangular		
<p>Forma</p> 	<p>Utilizar quando:</p> <ul style="list-style-type: none"> A informação disponível quanto a x é menos limitada do que para uma distribuição regular. Valores próximos de x são mais prováveis do que dos limites; Uma estimativa é feita sob a forma de uma faixa máxima (± a) descrita por uma distribuição simétrica. 	<p>Incerteza</p> $u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$
Distribuição normal		
<p>Forma</p> 	<p>Utilizar quando:</p> <ul style="list-style-type: none"> Uma estimativa é feita baseada em observações repetidas de um processo de variação aleatória; Uma incerteza é dada sob a forma de um desvio padrão, s, um desvio padrão relativo, s/\bar{x}, e um coeficiente de variação, CV %, sem especificação de distribuição; Uma estimativa é dada sob a forma de um intervalo $x \pm c$ com 95% (ou outra percentagem), sem especificação de distribuição. 	<p>Incerteza</p> $u(x) = s$ $u(x) = s$ $u(x) = x \left(\frac{s}{\bar{x}} \right)$ $u(x) = x \left(\frac{\%CV}{100} \right)$ $u(x) = \frac{c}{2}, c \text{ a } 95\%$ $u(x) = \frac{c}{3}, c \text{ a } 99,7\%$

Abordagem baseada nos dados de validação

A quantificação da incerteza da mediada baseada nos dados de validação consiste na utilização de parâmetros de desempenho global do método, estimados em ambiente intralaboratorial, para quantificar grande parte da incerteza associada ao ensaio (IUPAC, 2007).

A aplicação desta abordagem consiste na combinação das incertezas associadas à interpolação da curva de calibração, da precisão e da veracidade do método, com fontes de incerteza relevantes que são mantidas constantes na sequência da realização dos ensaios experimentais realizados para a determinação dos parâmetros mencionados, por exemplo, incerteza associada à pureza das substâncias de referências utilizadas. Nesta abordagem, os componentes da incerteza são combinados como componentes independentes de uma expressão multiplicativa ou aditiva.

Incerteza associada à precisão

Em ensaios químicos a precisão é um componente maioritário da incerteza global pelo que deve ser devidamente avaliada. As condições de precisão mais importantes a serem avaliadas são as de precisão intermediária, pois reproduzem a variabilidade dos resultados em condições que ocorram mudanças durante um período de tempo apreciável enquanto a repetibilidade representa a variabilidade dos resultados num curto período de tempo sem alterações dos parâmetros experimentais que habitualmente são mantidos constantes no mesmo dia de trabalho.

A precisão é muitas vezes influenciada significativamente pela concentração do analito, pelo que, o desvio padrão geralmente aumenta de forma significativa e sistemática com a concentração do analito. Nestes casos, a estimativa da incerteza deve ser ajustada para permitir a precisão aplicável a um resultado específico.

Quando o método é aplicado a uma gama alargada de concentrações deve estimar-se a incerteza padrão relativa associada à precisão, $u'_{\text{precisão}}$, e é estimada através dos dados de diversos resultados replicados de amostras ou padrões, é dada pela equação 1.52.

$$u'_{\text{precisão}} = \frac{S_{\text{precisão}}}{y} \quad \text{Eq. 1.52}$$

sendo,

$S_{\text{precisão}}/y$ o desvio padrão relativo que quantifica a precisão do método.

Quando aplicada a uma gama estrita de concentrações quantifica-se a precisão do método como uma incerteza padrão absoluta, $u_{\text{precisão}}$, como representado na equação 1.53, combinando-se esta fonte com as restantes fontes de incerteza como componentes de uma expressão aditiva.

$$u_{\text{precisão}} = S_{\text{precisão}} \quad \text{Eq. 1.53}$$

Quando um laboratório reporta a média de n ensaios duplicados ou triplicados independentes sobre a amostra, deve considerar-se que a média dos diversos replicados é mais precisa que os resultados individuais. Neste caso deve usar-se a equação 1.54.

$$u_{\text{precisão da média}} = \frac{S_{\text{precisão}}}{\sqrt{n}} \quad \text{Eq. 1.54}$$

Incerteza associada à veracidade

A forma geralmente utilizada por um laboratório para avaliar a incerteza associada à veracidade em termos de *bias* é através dos ensaios de recuperação de analitos pela comparação com o valor estimado da amostra com analito com o teor estimado da mesma amostra após fortificação com uma quantidade de analito conhecida (Eq. 1.45). A incerteza associada à recuperação, u_R , é dada pela equação 1.55.

$$u_R = R \times \sqrt{\left(\frac{S_{C1}^2/n + S_{C2}^2}{(C_1 - C_2)^2} \right) + \left(\frac{u_{C3}}{C_3} \right)^2} \quad \text{Eq. 1.55}$$

sendo,

S_{C1} o desvio padrão de uma série de análises de amostras fortificadas;

n o número de amostras fortificadas;

S_{C2} o desvio padrão de uma série de análises de amostras não fortificadas;

u_{C3} a incerteza padrão associada ao conteúdo da fortificação.

O laboratório pode tornar o último termo da Eq. 1.55, relativo à incerteza do conteúdo da fortificação desprezável através da seleção cuidadosa de padrões e das operações gravimétricas e/ou volumétricas envolvidas na fortificação da amostra.

Estimada esta componente da incerteza do método deve-se avaliar a significância dos desvios sistemáticos. Esta avaliação é realizada por meio de um teste *t-student* ou através de outras ferramentas consideradas válidas. Em alternativa, pode-se considerar diretamente que o erro sistemático afeta o resultado na quantificação da incerteza final.

O teste de significância consiste no cálculo do valor de teste t , sendo este dado pela equação 1.56.

$$t = \frac{|1-R|}{u_R} \quad \text{Eq. 1.56}$$

A significância dos erros sistemáticos será tanto maior quanto mais afastado de 1 for o valor de t . Caso os graus de liberdade associados à u_R sejam conhecidos, t é comparado com

o valor tabelado na distribuição *t-student* bilateral, $t_{\text{crítico}}$, para o número de graus de liberdade referido e um nível de confiança de 95 %. No caso número de graus de liberdade ser desconhecido, t é comparado com o valor 2 para um nível de confiança de 95 %. Assim, se $t \leq t_{\text{crítico}}$, a recuperação do método, não é significativamente diferente de 1 (ou em percentagem, 100 %), pelo que não se realiza nenhuma correção aos resultados dos ensaios em termos de *bias*. Já o contrario, $t > t_{\text{crítico}}$, a recuperação do método é significativamente diferente de 1, devendo-se recorrer à correção dos resultados.

O cálculo da incerteza relativa u_R' necessária à quantificação da incerteza combinada final é também função da significância dos erros sistemáticos dos resultados do ensaio. Caso R não seja significativamente diferente de 2, considera-se R igual a 1 e a incerteza padrão é equivalente à incerteza padrão relativa, u_R igual a u_R' . Se tal não se verificar, os resultados dos ensaios são corrigidos em termos de *bias* e estima-se u_R' pela equação 1.57.

$$u_R' = \frac{u_R}{R} \quad \text{Eq. 1.57}$$

Abordagem “passo a passo”

As fontes de incerteza podem estar relacionadas com a amostragem, efeitos da matriz e interferências no método de análise, condições experimentais, incertezas dos equipamentos utilizados como as balanças e material volumétrico, valores de referência e aproximações.

Incerteza associada à interpolação da curva de calibração

A incerteza do valor interpolado de uma concentração x_0 qualquer, é a combinação da incerteza da determinação do valor medido e a incerteza dos coeficientes de regressão. Da propagação dos erros, segue-se que para cada valor de concentração x_0 , existe um intervalo de confiança do valor verdadeiro de y_0 , cujos limites descrevem duas hipérboles que envolvem a reta de calibração.

Assim, o desvio estimado para uma concentração qualquer x_0 , S_{x0} , é igual à incerteza associada à interpolação na curva de calibração, u_{curva} , sendo este dado pela equação 1.58.

$$u_{\text{curva}} = S_{x0} = \frac{S_{y/x}}{b} \times \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_0 - \bar{y})^2}{b^2 \times \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Eq. 1.58}$$

sendo,

$S_{y/x}$ o desvio padrão residual da reta de regressão;

b o declive da reta de regressão;

N o número de pontos da curva de calibração;

n o número de ensaios independentes (replicados) efetuados para uma amostra;

\bar{y}_0 o média dos valores de y_0 de uma série de replicados;

\bar{y} o média dos valores de y (sinal instrumental);

x_i o valor individual de concentração;

\bar{x} o média de valores de x (concentração dos padrões utilizados).

Os limites de confiança de x_0 podem ser calculados pela equação 1.59.

$$x_0 \pm t \cdot S_{x_0} \quad \text{Eq. 1.59}$$

sendo,

t a variável de *student* para (N-2) graus de liberdade e um nível de confiança desejado (RELACRE, 2000).

Incerteza associada à concentração dos padrões

A incerteza associada à concentração dos padrões, u_{cp} , engloba a incerteza associada à pesagem, u_m , à pureza, u_{pureza} , ao volume, u_v , e à massa molar dos padrões, u_{MM} , tal como representado na equação 1.60.

$$u_{cp} = c_p \times \sqrt{\left(\frac{u_m}{\text{massa}}\right)^2 + \left(\frac{u_{pureza}}{\text{pureza}}\right)^2 + \left(\frac{u_v}{\text{Volume}}\right)^2 + \left(\frac{u_{MM}}{MM}\right)^2} \quad \text{Eq. 1.60}$$

- ***Incerteza associada à pesagem***

A incerteza associada a uma pesagem unitária resulta da combinação da incerteza associada à calibração da balança e à repetibilidade da balança. No entanto, o primeiro termo pode ser estimado por excesso através do Erro Máximo Admissível, *EMA*, da balança. Normalmente considera-se que o *EMA* não deve ser ultrapassado pela soma do módulo do erro de indicação da balança com a incerteza associada à calibração do equipamento. Neste caso, considera-se que o *EMA* comporta-se como função de distribuição retangular uniforme (ver tabela 1.2). O segundo componente da pesagem unitária é estimado juntamente com outros componentes responsáveis pela precisão do método.

A pesagem é na verdade realizada por diferença de massas (massa bruta – massa tara) a incerteza é por isso considerada duas vezes devido às duas medições de massas serem independentes em termos de repetibilidade de pesagem e em termos de linearidade da resposta da balança. Assim, a incerteza associada a uma pesagem, é dada pela equação 1.61 (IUPAC, 2007).

$$u_m = \sqrt{2 \left(\frac{EMA}{\sqrt{3}} \right)^2} \quad \text{Eq. 1.61}$$

- ***Incerteza associada à pureza dos padrões***

A incerteza associada à pureza dos padrões, pode ser estimada assumindo o comportamento da função de distribuição retangular (ver Tabela 1.2) ou diretamente a partir da incerteza expandida dada no certificado de análise, tal como representado na equação 1.62.

$$u_{\text{pureza}} = \frac{\text{Tolerância}}{\sqrt{3}} \text{ ou } \frac{\text{Incerteza expandida (pureza)}}{k} \quad \text{Eq. 1.62}$$

sendo,

u_{pureza} a incerteza associada à pureza de cada padrão.

A incerteza apresentada no certificado apresenta geralmente a forma de incerteza expandida, U . Sendo U igual a um fator de expansão, k , multiplicado pela incerteza combinada (RELACRE, 2002).

- ***Incerteza associada a uma medição de volume***

A incerteza associada a uma medição de volume realizada por um material volumétrico convencional ou automático é dada pela combinação de incertezas associadas à calibração do material volumétrico, à repetibilidade da manipulação do material volumétrico e ao efeito de temperatura, caso esta última não seja controlada. A componente associada à repetibilidade é estimada juntamente com outros componentes responsáveis pela precisão do método. Pelo que, o primeiro componente, u_V , é estimado pela tolerância associada ao valor nominal do seu volume fornecido pelo fabricante. Normalmente, a tolerância do material não tem indicado o nível de confiança, nem a função distribuição, pelo que pode ser assumida uma distribuição retangular uniforme, tal como representado na equação 1.63 (IUPAC, 2007).

$$u_V = \frac{\text{Tolerância do material}}{\sqrt{3}} \quad \text{Eq. 1.63}$$

A incerteza associada ao efeito da temperatura reflete o impacto da variação da temperatura do laboratório durante a medição. O material volumétrico é por regra geral referenciado a 20°C, sendo este componente da incerteza de medição de um volume desprezável sempre que a temperatura varie num intervalo de temperatura de $\pm 4^\circ\text{C}$ em relação à temperatura de referência do material volumétrico. Quando se realiza uma diluição através de medições sucessivas este componente é também desprezado.

- ***Incerteza associada à massa molar***

A incerteza associada à massa molar de um composto pode ser estimada assumindo o comportamento da função de distribuição retangular, utilizando o valor da incerteza associado a cada elemento u_i tabelado pela IUPAC, como indicado na equação 1.64 (IUPAC, 2009).

$$u_{MM} = \frac{u_i}{\sqrt{3}} \quad \text{Eq. 1.64}$$

Incerteza associada à diluição de uma solução

A incerteza associada à concentração da solução diluída, u_{cfinal} , tem em consideração a concentração da solução padrão mãe, c_p , a respetiva incerteza, u_{cp} , o volume de diluição, V_i , e o volume final da solução diluída, V_f . A u_{cfinal} é dada pela equação 1.65.

$$u_{cfinal} = C_{final} \times \sqrt{\left(\frac{u_{cp}}{c_p}\right)^2 + \left(\frac{u_{Vi}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{u_{Vf}}{V_f}\right)^2} \quad \text{Eq. 1.65}$$

Os componentes V_i e V_f são estimadas de acordo com a equação 1.63, não sendo a incerteza associada à temperatura considerada.

1.9.10.4. Incerteza Combinada

A incerteza total de um resultado de uma medição, y , denominada incerteza padrão combinada, $u_c(y)$, é um desvio padrão estimado, dado pela raiz quadrada positiva da variância, obtida pela combinação de todos os componentes da incerteza pela lei da propagação da incerteza.

Incerteza expandida

Em química analítica, deve ser utilizada para a maioria dos fins uma incerteza expandida, U . Esta exprime o intervalo dentro do qual se acredita encontrar o valor da mensuranda, para um dado nível de confiança. U é determinada pela multiplicação de $u_c(y)$ por um fator de expansão, k , que se encontra tipicamente entre 2 a 3. A escolha de k é baseada no nível de confiança desejado, sendo que para um nível de confiança de aproximadamente 95 %, $k = 2$, para nível de confiança de 99 % $k = 3$ (GUM, 2008).

1.11. Avaliação Económica

A avaliação económica do método de TOC tem vista verificar se a implementação e

substituição do método de CQO pelo de TOC é económica e financeiramente viável.

Os elementos fundamentais para avaliar um investimento são o plano de investimento, a conta de exploração previsional e indicadores de rentabilidade. Estes indicadores são o tempo de recuperação de capital investido, TRC, o valor atual líquido, VAL, e a taxa interna de rentabilidade, TIR.

O TRC considera o tempo necessário, no período de exploração, para sejam recuperadas as despesas de investimento.

O VAL é o valor atual de todos os *cash flows* que pode ser utilizado em qualquer ativo que gere cash-flow, como uma empresa, fábrica ou equipamento.

A TIR é a taxa necessária para igualar o valor do investimento (valor presente) com os seus respetivos retornos futuros.

No investimento total integram o investimento fixo, o capital circulante e os juros intercalares (no caso do investimento ser financiado em parte, por capitais alheios). O investimento fixo corresponde ao capital necessário para a compra e instalação dos equipamentos, este divide-se em custos corpóreos e incorpóreos. Nos corpóreos integram os custos com o equipamento, nos incorpóreos integram provisões para imprevistos. O capital circulante diz respeito ao capital necessário para uma reserva de reagentes e padrões, consumíveis e o Fundo Maneio para um curto período.

Os custos totais englobam custos diretos, indiretos e fixos. Nos diretos encontram-se os custos com reagentes e padrões, consumíveis, utilidades, manutenção e fornecimentos diversos. Nos indiretos encontra-se o Plano de Serviço de Prevenção. Nos fixos encontram-se as amortizações e seguros.

2. Materiais e Métodos

Neste capítulo apresentam-se os materiais e métodos utilizados para determinação de TOC no analisador TOC-L e no analisador *Sievers Innovox*.

2.1. Materiais e Reagentes

Tabela 2.1 – Materiais e reagentes por Analisador TOC utilizado

Equipamento / Materiais e Reagentes	TOC-L	<i>Sievers Innovox</i>
Acessórios de equipamentos	Amostrador automático (ASI)	Nenhum
Vials	40 mL com septo de tampa de rosca	
Gás de arraste	Ar reconstituído de elevada pureza (máximo 1ppm de CO e CO ₂ , cada)	Ar atmosférico bombeado e filtrado pelo próprio equipamento
Reagentes	Ácido Clorídrico (1M) Ácido Fosfórico (25%) Água Milli-Q	Ácido Clorídrico (3M) Água Milli-Q Persulfato de sódio (30%w/v)
Padrões	IC: Hidrogenocarbonato de sódio e Carbonato de sódio TC e NPOC : Hidrogenoftalato de potássio	IC: Carbonato de sódio TC e NPOC : Hidrogenoftalato de potássio
Balões volumétricos calibrados	50, 100, 200, 250, 500 e 1000 mL	
Pipetas volumétricas calibradas	2, 10, 20, 25, 50 e 100 mL	
Medidor de pH	WTW, pH 597	Nenhum
Balança analítica	Mettler Toledo, max 220 g, d=0.01 mg	
Sistema de agitação	Barras magnéticas Placa de agitação	
Sistema de filtração	Funil de vidro Papel de filtro	

Analizador de carbono orgânico total

O analisador de carbono orgânico total utilizado para determinar a correção TOC vs CQO e realizar a validação do método TOC é da marca *Shimadzu*, modelo TOC-L, utiliza o método de oxidação por combustão catalítica a temperaturas próximas a 680°C e possui um detetor de infravermelho não dispersivo.

Curvas de Calibração

O método indireto de TOC requer curvas de calibração de carbono total e carbono inorgânico para quantificação das amostras. O padrão de TC é o hidrogenoftalato de potássio, $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$. Este é um padrão primário e, por ser representativo de um grande número de moléculas que são oxidadas quimicamente em condições energéticas, é utilizado como padrão para medidas de CQO e TOC. A solução padrão de carbono inorgânico é uma solução de carbonato de sódio anidro, Na_2CO_3 , e hidrogenocarbonato de sódio, NaHCO_3 , de modo a ser representativa de íons CO_3^{2-} e HCO_3^- .

A água utilizada para a preparação das diluições é ultrapura (TOC <100 ppb), água obtida pelo sistema Milli-Q da Millipore (desmineralização e osmose inversa). As pesagens são realizadas numa balança analítica com resolução de 0,00001 g.

2.2. Preparação de Soluções Padrão

Soluções de Carbono Total

A preparação da solução de carbono total é realizada pesando exatamente 2,125 g do reagente $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ previamente seco a uma temperatura entre 105 e 120°C durante duas horas e arrefecido num exsiccador. O reagente é transferido para um balão volumétrico de 1 L onde é dissolvido em água ultrapura. Ao final, espera-se obter dessa solução uma concentração em carbono de 1000 mgC/L. O equipamento de análise é programado para a diluição automática desta solução de acordo com as concentrações pretendidas para a curva de calibração 100-1000 mgC/L. A solução de 300 mgC/L utilizada na curva de calibração de 30-300 mgC/L é preparada por diluição da solução de 1000 mgC/L. A solução de 100 mgC/L utilizada na curva de calibração de 10-100 mgC/L é também preparada por diluição da solução de 1000 mgC/L.

Solução de Carbono Inorgânico

A preparação da solução de carbono inorgânico é realizada pesando exatamente 1,7485 g de NaHCO_3 , previamente seco a temperatura entre 105 e 120°C durante duas horas e arrefecido num exsiccador, e 2,206 g de Na_2CO_3 , previamente seco a temperatura entre 280 e 290°C durante duas horas e arrefecido em exsiccador. Os reagentes são transferidos para um balão volumétrico de 1 L onde são dissolvidos em água ultrapura. A concentração de carbono

inorgânico da solução é de 500 mgC/L. O equipamento de análise é programado para a diluição automática desta solução de acordo com as concentrações pretendidas para a curva de calibração 50-500 mgC/L. A solução de 200 mgC/L, utilizada nas curvas de calibração de 20-200 mgC/L é preparada por diluição da solução de 500 mgC/L.

2.3. Preservação de Soluções Padrão e Amostras

Preservação das soluções padrão

As soluções padrão são armazenadas a 4°C para manter a estabilidade. Soluções de alta concentração (por exemplo, 1000 mgC/L) são armazenadas em recipientes de vidro escuro hermeticamente fechados.

A solução padrão de IC absorve dióxido de carbono atmosférico e sofre perda de concentração. Por isso, é particularmente importante que a solução padrão de IC seja preservada num recipiente hermeticamente fechado (ISO 5667-3).

Preservação das amostras

As amostras analisaram-se no próprio dia, no máximo com 8 horas de espera, pelo que não foi necessário proceder à sua preservação. No entanto, a norma ISO 5667-3 menciona a possibilidade de congelação da amostra a – 18°C, o que permite realizar o ensaio no prazo de um mês. Neste caso não deve ser realizada acidificação a pH 1,0 – 2,0 devido ao risco de perda de compostos orgânicos voláteis.

Prazo de Validade

O prazo de validade para a solução padrão de 1000 mgC/L é de dois meses e de uma semana para a solução padrão diluída de 100 mgC/L. No entanto, estas condições aplicam-se quando a preservação é realizada em ambiente fechado e refrigerado (ISO 5667-3).

2.4. Analisadores de TOC

2.4.1. Analisador *Shimadzu* TOC-L

Segundo o fabricante, o modelo TOC-L distingue-se pela fácil operação, o reduzido espaço requerido para a instalação e pelo baixo consumo energético.

A característica mais importante de um analisador TOC é a sua capacidade de realizar, de forma eficiente, o processo de oxidação, não apenas de compostos orgânicos de baixa massa molecular, mas também de compostos orgânicos insolúveis e de difícil decomposição.

O método de oxidação catalítica por combustão a 680°C, utiliza platina como

catalisador de TC, desenvolvido pela *Shimadzu* e agora utilizado em todo o mundo, permite analisar de forma eficiente os compostos orgânicos. Os novos analisadores TOC-L da *Shimadzu* apresentam uma ampla gama de medição, de 0 a 30.000 mgC/L para TC e NPOC e de 0 a 1.500 mgC/L para IC, sendo aplicável a uma grande variedade de amostras, desde águas limpas a resíduos com elevado grau de contaminação, permitem a determinação de TC, IC, TOC e NPOC. Permite a análise de amostras com partículas com um diâmetro máximo de 0,5 mm.

A acidificação para eliminar o IC é realizada com adição de H_3PO_4 .

O CO_2 resultante é transportado pelo gás de arraste até uma célula NDIR. A resposta é dada sob a forma de um pico, sendo a área deste utilizada para estabelecer relação com a concentração.

O equipamento é “*standalone*” (controle incluso no equipamento) oferecem opções de impressão e armazenamento de resultados.



Figura 2.1 – Analisador TOC-L (Fonte: *Shimadzu*, 2014^a)

2.4.2. Analisador *Sievers Innovox*

O analisador *Sievers Innovox* utiliza tecnologia supercrítica (SCWO) combinada com os métodos de oxidação química húmida, ou seja, é adicionado um ácido oxidante à amostra para remoção do IC por purga e a amostra é então oxidada com persulfato até às condições supercríticas. Esta inovação atinge mais de 99 % de eficiência da oxidação. Permite a análise de amostras com matrizes que causam muitas interferências como é o caso da celulose e salmoura, sem aumento de manutenção ou tempo de inatividade (GE, 2015). Permite a análise de amostras com partículas com um diâmetro máximo de 0,8 mm.

O equipamento possui uma vasta gama de trabalho, entre 0,5 e 50.000 mgC/L. Apresenta como vantagem não haver necessidade de realização de diluições por parte do analista. No entanto, tem disponível a opção de realização de diluições automáticas até um fator de 1:25. As curvas de calibração podem ser lineares ou pelo método de enquadramento. O fornecedor recomenda que a calibração seja pelo método de enquadramento para gamas de

trabalho de 5.000 mgC/L e superiores. Este garante ainda estabilidade da calibração durante 6 meses. A reposta do equipamento é dada em massa (μg) sob a forma de um pico.

As curvas de calibração podem ser realizadas com soluções padrão preparadas manualmente ou partido de uma solução mãe diluída pelo equipamento. No entanto, o equipamento permite ver a média da massa obtida em cada ponto da curva de calibração na representação gráfica mas não permite ver a massa obtida em cada ponto, apresentando os valores em concentração. Esta concentração é determinada pelo *software* do equipamento e é relativa a uma calibração interna à qual não se tem acesso. No Anexo 1, encontram-se os resultados das calibrações realizadas neste equipamento e reportadas pelo *software* do mesmo.

Este equipamento foi utilizado durante um período de tempo muito curto, pelo que se realizou apenas alguns testes com as matrizes de interesse.



Figura 2.2 – Analisador *Sievers Innovox* (Fonte: GE, 2008^a)

2.5. Procedimento Analítico determinação de TOC

2.5.1. Oxidação por Combustão de Alta Temperatura

O método utilizado para a determinação de TOC é o método indireto devido à presença de VOC nas amostras.

As amostras com pequenas partículas em suspensão (efluentes) são recolhidas sob agitação e analisadas sem diluição, as amostras filtradas (processo lavagem da pasta) são diluídas manualmente ou através do amostrador automático (ASI). As análises decorrem a partir da injeção automática das amostras no equipamento. Esta injeção é definida para ser de 50 μL .

As curvas de calibração são realizadas por injeção automática partido de uma única solução mãe e realizando as diluições através do ASI, ou por soluções padrão diluídas manualmente. O ASI realiza diluições até 1:20, não sendo recomendado pelo fornecedor diluições demasiado pequenas (por exemplo 1:1,1).

Os resultados são expressos sob a forma de área de picos.

A regeneração dos catalisadores TC e IC (ácido fosfórico) é realizada diariamente, seguida de 10 lavagens de 3 leituras de modo a garantir a estabilidade do equipamento, com água ultrapura.

2.5.2. Oxidação Supercrítica

O procedimento analítico por oxidação supercrítica é muito semelhante ao procedimento de oxidação por combustão. As diferenças estão associadas às características dos equipamentos, por exemplo no *Sievers Innovox* não é necessário a realização de diluição de qualquer amostra.

Em termos de manutenção diária é realizada uma lavagem rápida nos circuitos dos reagentes com os próprios e três lavagens rápidas com água ultrapura no circuito da amostra.

2.6. Correlação TOC vs CQO

As determinações dos valores de TOC das amostras estudadas para realizar a correlação com os valores de CQO, obtidos pelo laboratório e acreditados pela norma ISO 15705, realizaram-se no equipamento *Shimadzu* TOC-L pelo método de combustão de alta temperatura.

As amostras testaram-se no equipamento *Sievers Innovox* pelo método SCWO, no entanto, não foi possível um estudo mais aprofundado para a validação dos resultados durante as duas semanas disponíveis para testar o equipamento.

A correlação TOC vs CQO realizou-se em dois tipos efluentes líquidos e na fase líquida de amostras de pasta em suspensão, das várias etapas do processo de lavagem e prensagem da pasta após o cozimento e até à entrada do branqueamento.

As amostras dos efluentes foram analisadas diretamente sem se proceder a nenhum pré tratamento. A toma realizou-se sempre por meio de agitação de modo a promover a homogeneidade das partículas em suspensão. No entanto, no decorrer do trabalho prático, verificou-se a necessidade de realizar uma acidificação da amostra do Efluente 1 antes da análise de TOC, devido à elevada concentração de carbono inorgânico.

Todas as amostras de pasta em suspensão foram filtradas com papel de filtro (12/15 µm), e apenas o filtrado foi analisado.

2.7. Validação

A validação do método analítico de determinação de TOC realizou-se no equipamento *Shimadzu* modelo TOC-L pelo método de combustão de alta temperatura.

2.7.1. Gama de trabalho

A validação da gama de trabalho realizou-se através do teste de homogeneidade de variâncias, entre o primeiro e último ponto de 10 curvas de calibração em cada gama de trabalho.

2.7.2. Linearidade e Sensibilidade

A avaliação da linearidade realizou-se através do modelo estatístico descrito na norma ISO 8466-1. A partir do conjunto de pares ordenados, calcula-se a função de calibração linear e a função de calibração não linear, e os respetivos desvios padrões residuais. A partir da DS^2 e S_{y2}^2 e realizou-se o teste de significância para avaliação da linearidade. A decisão quanto à existência de linearidade é tomada pela comparação de PG e $F_{\text{crítico}}$, sendo $PG \leq F_{\text{crítico}}$ a função é de calibração não linear, para um nível de significância de 95 % e um número de graus de liberdade de cada função, f1 e f2 igual a 1 e N-3, respetivamente, sendo N o número de padrões de cada curva de calibração, ou seja, $F_{(1;7;0,95)}$ igual a 5,591.

Os coeficientes *a* e *b* permitem estimar a verdadeira função e os seus limites de confiança são determinados pelo desvio padrão de cada um dos coeficientes a multiplicar pelo valor da variável de *student* para o nível de confiança 95 % e (N-1) graus de liberdade, ou seja, $t_{\text{crítico}}$ é igual a $t_{(9;0,95)} = 1,895$. O desvio padrão do método permite avaliar a qualidade de cada curva de calibração. O coeficiente de determinação permite também avaliar a curva de calibração, estabeleceu-se como critério $r^2 \geq 0,999$.

A sensibilidade avalia a capacidade do método distinguir pequenas diferenças de concentração de um analito, assim o declive de uma curva de calibração dá informação sobre a sensibilidade do método.

Tendo em conta os critérios de avaliação, realizaram-se 20 curvas em cada gama de trabalho de forma independente para avaliar a linearidade e a sensibilidade.

2.7.3. Veracidade e Seletividade

A avaliação da veracidade e da seletividade realizou-se através de testes de recuperação.

Nas amostras dos Efluentes não se realizaram diluições para a determinação do TOC, pelo que, para não atenuar possíveis interferências, na adição de padrão foi realizada uma diluição da amostra inferior ou igual a 5 %. Como se adicionou um padrão orgânico e um inorgânico, a adição de cada um deles originou uma diluição de 2 % da amostra original numa diluição total de 4 %.

Os testes de recuperação realizaram-se variando a concentração de padrão inorgânico e mantendo contante a concentração de orgânico, de modo a verificar a interferência de IC na

determinação de TOC. Escolheram-se concentrações de IC menores, maiores e próximas às que as amostras apresentam normalmente e uma concentração de padrão orgânico contante próxima à que as amostras apresentam normalmente. Realizou-se o mesmo processo mantendo constante a concentração de padrão inorgânico e variando o padrão orgânico.

Nas amostras das pastas não se realizam diluições manuais mas são realizadas diluições automáticas (no equipamento). No entanto, para poder adicionar concentrações de padrão próximas às que as amostras apresentam em média realiza-se para cada amostra uma diluição de 1:2 com água ultrapura e uma diluição 1:2 em que, em vez de água se utiliza uma solução padrão, para que a amostra esteja sujeita ao mesmo erro de diluição que o teste de recuperação.

A diluição automática habitual é ajustada considerando que a amostra já tem uma diluição de 1:2. Nestas amostras a concentração de IC é muito inferior à de TOC, pelo que não se realizou o estudo para verificar a influência da concentração de IC como nas amostras de efluentes finais. Para além disso, a concentração do reforço é baseada na média dos valores obtidos, pelo que cada amostra em particular pode estar ligeiramente abaixo ou acima do valor adicionado.

2.7.4. Limites Analíticos (LD e LQ)

Os limites analíticos estimaram-se com base nas equações 1.36 e 1.37. Estes foram ainda testados com soluções padrão em concentrações próximas às dos limites estimados, para as gamas de TC e IC de mais baixa concentração. Sendo estas concentrações relativamente elevadas é o LQ que detém maior importância. O critério de aceitação do limite é obter um erro relativo inferior a 10 %.

2.7.5. Robustez

A avaliação da robustez do método realizou-se alterando condições de ensaio de modo a verificar a significância das variações entre os resultados. As condições de interesse a serem analisadas na robustez são as seguintes: realização de diluições automáticas e manuais, condições de lavagem dos *vials* com água ultrapura e com ácido nítrico 30 %, determinações com o catalisador de TC próximo ao estado de saturação e no início da sua utilização.

A análise das diluições manuais e automáticas realiza-se de modo a verificar a precisão do amostrador automático, através da análise de soluções padrão de TC e IC com diluição de 1:2 e 1:10, numa curva de TC e numa de IC que tenham sido realizadas com diluições manuais e automáticas.

A análise das condições de lavagem dos *vials* realiza-se de modo a verificar se os resultados têm alguma influência por parte da lavagem dos *vials*. Em concentrações muito

baixas, este é geralmente um ponto crítico, no entanto nestas concentrações mais elevadas verificar-se-á se a lavagem influência de modo significativo os resultados.

O catalisador deve ser regenerado diariamente, ou no máximo de dois em dois dias, consoante a utilização. Este tem um tempo de vida de dois a três meses também dependendo da utilização e do tipo de matrizes e concentrações analisadas. A verificação de uma regeneração eficaz pode ser realizada pela comparação das áreas das curvas e pela visualização de um pico com pouca dispersão. Na Figura 2.3 encontra-se um exemplo de picos com catalisador está em bom estado.

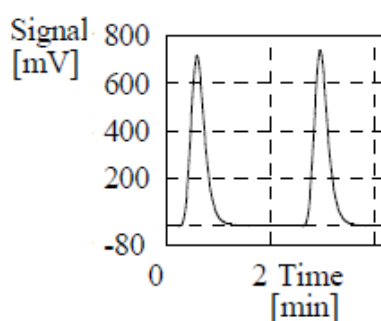


Figura 2.3 – Exemplo de picos com catalisador de TC em bom estado

No estado de saturação, as áreas começam a ser inferiores para a mesma concentração de padrão, os picos apresentam maiores dispersões e pode até não chegar à linha de base. Na Figura 2.4 encontram-se exemplos de picos com o catalisador saturado.

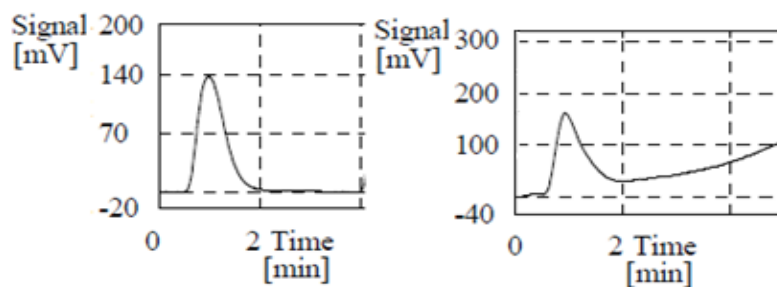


Figura 2.4 – Exemplos de picos com o catalisador de TC saturado

Na figura 2.5 encontra-se o catalisador de TC em estado de saturação (à esquerda) e antes de ser utilizado (à direita).



Figura 2.5 – Catalisador TC

Quando os picos não são estreitos, existe ainda outro acontecimento que causa o mesmo efeito para além da saturação do catalisador. Os capilares de transportam a amostra até ao tubo os combustão (local onde se dá a oxidação) podem ficar danificados e por consequência a entrada da amostra já não é realizada de forma plana, como resultado, a amostra entra no tubo de forma dispersa, parte desta evapora ao embater nas paredes do tubo que se encontram a 680°C, chegando ao detetor de forma irregular. Neste caso, também as áreas começam a ser mais pequenas e os picos mais largos, nas mesmas concentrações. Os capilares duram cerca de um ano em bom estado, pelo que no decorrer deste trabalho não se verificou este efeito dos capilares.

2.8. Incerteza

O procedimento seguido para a estimativa incerteza do método de TOC foi descrito no capítulo 1.10, numa combinação das metodologias “passo a passo” e baseada nos dados de validação.

2.9. Avaliação Económica

A avaliação económica realizou-se com base nos seguintes pressupostos: início da laboração em 2017; um período de 10 anos de vida dos equipamentos para análise de TOC, com amortizações durante os 10 anos a uma taxa de desconto de 10 %; considerando um período laboral são 5 dias por semana, durante 8 horas por dia; o preço dos reagentes, consumíveis e serviços prestados, constante ao longo dos 10 anos.

Os serviços prestados são os ensaios de TOC, realizados pelo método da diferença (TC-IC).

Taxa de Ocupação

A capacidade máxima é neste caso a quantidade máxima análises de TOC realizadas por ano. Esta estimativa baseou-se na quantidade de análise de TOC prevista para um ano, considerando no máximo 8 horas de trabalho por dia do analista sendo que 2 horas são para manutenção diária e leitura de padrões de controlo. Note-se que as 8 horas de trabalho correspondem a 6 horas de determinação de TOC em amostras, em que o analista prepara as amostras, programa o analisador TOC e no final das determinações regista os valores, não sendo necessária a sua presença permanente durante a realização das determinações.

Uma análise de TOC pelo método indireto implica duas leituras de TC e duas leituras de IC, podendo ser escolhida a opção de mais repetições caso o CV (%) do sinal do equipamento (área do pico) seja superior a 2 %, pela experiência considerou-se que em 10 % das análises se realizam 3 leituras para melhorar o CV (%), o que corresponde a cerca de 10 minutos por análise. Assim, considerou-se a capacidade máxima de 36 amostras por dia (6 horas), o que corresponde a 9540 amostra por ano. Amostras extra, curvas de calibração, testes de recuperação, entre outros, podem também ser programados durante o dia e estender a sua realização fora da hora de trabalho do analista visto que o equipamento TOC-L com amostrador automático permite continuar as análises sem a presença do analista.

A taxa de ocupação considerada, ou seja, número de análises estimadas a realizar por ano são 6000 análises, o que se traduz numa taxa de ocupação de 62,9 %.

O número de análises de TOC por ano estimou-se com base no número de análises de CQO realizadas por ano no laboratório considerando a realização de duplicados nas amostras acreditadas e em 10 % das restantes amostras.

Venda

O preço de venda de uma análise de TOC é estimado com base nos custos e nos preços de venda do mercado. Neste caso, o custo está diretamente relacionado com número de horas trabalhadas pelos colaboradores envolvidos e com o custo dos reagentes e consumíveis. Assim, o primeiro passo é a avaliação dos custos. Os preços dos reagentes e padrões encontravam-se disponíveis no *site* da WVR. Após a estimativa dos custos, estabeleceu-se uma margem sobre estes para definir o preço de venda. O estudo de mercado consistiu em reunir preços disponíveis de vários laboratórios em Portugal que realizem análises de TOC a águas, nomeadamente, Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge, I.P. (INSA, I.P.) (Diário da República, 2012), Laboratório de Controle de Qualidade de Águas e Águas Residuais (IPBeja, 2013), da Agência Portuguesa do Ambiente, I.P. (APA, I.P., 2013) e Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Alentejo (CCDR Alentejo, 2009).

Custos

Os custos estimaram-se com uma base de cálculo de um ano, considerando a estimativa de análises de TOC a realizar por ano, a realização de curvas de calibração em cada gama de trabalho cada vez que seja trocado o catalisador de TC e o gás de arraste. A determinação da necessidade de troca de catalisador de TC e gás de arraste realizou-se pela contagem do número de análises e lavagens realizadas durante a utilização de um catalisador de TC e de uma garrafa de gás. Importa ainda considerar que são necessárias lavagens após cada regeneração de catalisadores. Estas lavagens consistem em analisar água ultrapura como uma amostra, de modo a limpar e estabilizar o equipamento. Deste modo considera-se uma regeneração por dia de trabalho com 10 lavagens de três leituras cada, considera-se também três lavagens de três leituras entre cada 10 amostras e mais três lavagens de três leituras entre curvas de calibração.

3. Resultados e Discussão

3.1. Correlação TOC vs CQO

A correlação TOC vs CQO estabeleceu-se com base em duas metodologias. Uma que consiste na determinação do fator de correlação descrito pela equação 1.14, metodologia A, e outra que consiste na determinação dos coeficientes de equação de regressão linear como descrito na equação 1.18, metodologia B. A linearidade da metodologia B, foi avaliada pela determinação do coeficiente de determinação, r^2 , sendo este o quadrado do coeficiente de correlação descrito na equação 1.36.

A avaliação das correlações realizou-se pelo cálculo de CQO a partir das metodologias A e B (CQO A e CQO B, respetivamente).

De modo a avaliar o erro associado à determinação de CQO a partir destas correlações determinou-se o erro relativo descrito na equação 1.19, entre o valor aceite como verdadeiro (determinado pelo laboratório) e o valor obtido pela correlação para a metodologia A e B.

Nas tabelas que apresentam os resultados das correlações encontra-se a média, o máximo e o mínimo, o desvio padrão e o coeficiente de variação dos resultados de TOC, CQO, das correlações e dos erros relativos. As concentrações tanto de TOC como de CQO apresentadas foram normalizadas por questões de confidencialidade. No Apêndice 1 encontram-se as tabelas completas com todos os valores obtidos. Por motivos de confidencialidade este Apêndice foi retirado da dissertação.

Efluente 1

Na Tabela 3.1 é possível verificar que se obteve um fator de correlação acima do esperado 3 e que os erros obtidos na utilização destas correlações são muito elevados.

Tabela 3.1 – Dados da correlação TOC vs CQO do Efluente 1

	CQO (mgO₂/L)	TOC (mgC/L)	FC	CQO A (mgO₂/L)	Er A (%)	CQO B (mgO₂/L)	Er B (%)
Média	3,4	0,4	8,5	3,6	-	3,4	-
Máximo	4,7	0,7	12,1	6,3	34,2	4,7	14,7
Mínimo	2,4	0,2	6,4	1,7	-29,2	2,4	-11,6
S	0,6	0,1	1,8	1,2	-	0,6	-
CV (%)	16,3	33,8	21,5	33,8	-	18,1	-

A equação de regressão linear de dados TOC vs CQO do Efluente 1 e respetivo coeficiente de determinação encontram-se na Tabela 3.2. Os coeficientes *a* e *b* obtidos nesta equação foram utilizados no cálculo de CQO B. O r^2 indica uma má correlação por ser inferior a 0,9.

Tabela 3.2 – Dados de correlação TOC vs CQO B do Efluente 1

a	b	r	r ²
-0,3661	0,2332	0,9025	0,8146

Na determinação de CQO pelas correlações obtiveram-se erros muito significativos, sendo notória a existência de uma interferência na determinação de TOC desta amostra. Esses erros são visíveis na Figura 3.1, pela dispersão significativa dos dados, traduzindo-se no coeficiente de determinação baixo, visualizando-se um efeito “nuvem” de pontos ao invés de um comportamento linear.

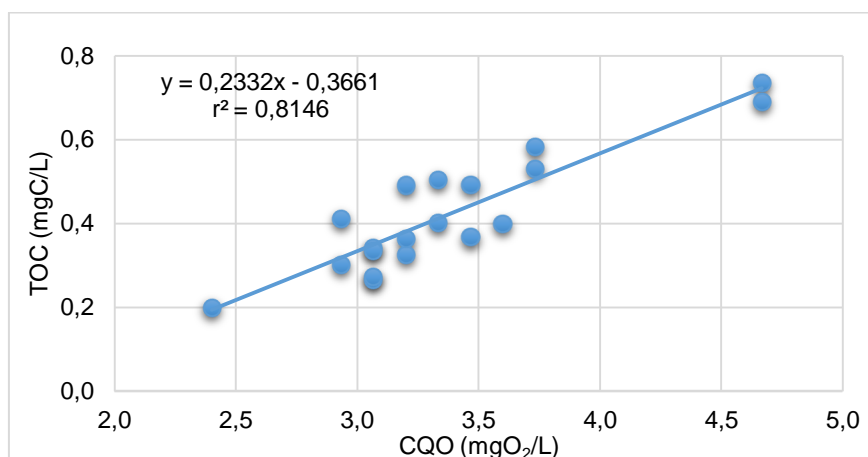


Figura 3.1 – Correlação TOC vs CQO do Efluente 1

Efluente 1 com acidificação

A acidificação da amostra elimina a interferência ocorrida nos valores de TOC. Esta realizou-se com pré-tratamento da amostra até um pH entre 4,5 e 5,0, sendo eliminado nesta acidificação parte do IC, pois este em concentração muito superior à de TOC causa interferência. A escolha do pH baseou-se no estudo de determinação de TOC numa amostra acidificada a vários valores de pH.

- **Estudo de Acidificação**

A acidificação de uma amostra de Efluente 1 realizou-se de forma independente numa gama de pH de 6,0 até 2,0, pois este último pH reflete o pH da acidificação por parte do analisador TOC na determinação de IC.

Na Figura 1.3 pode-se verificar que a partir de pH 4,0 todo o HCO_3^- e CO_3^{2-} são transformados em H_2CO_3 que por sua vez será eliminado do meio aquoso na sua forma de CO_2 gasoso. Esperar-se-ia visualizar a concentração de IC sempre a decrescer até pH 2,0 devido à adição prévia de ácido fosfórico e manter constante a concentração de TOC. No entanto, a partir de pH 4,0 a concentração de IC aumenta, voltando depois a decrescer. Uma razão para este comportamento

poderá ser a presença de um composto orgânico volátil que está ser quantificado juntamente com o IC.

De modo a obter melhor visualização dos resultados representou-se graficamente os valores de TOC, IC e TC em mgC/L em função do pH. No Apêndice 1 encontra-se a tabela com valores representados na Figura 3.2.

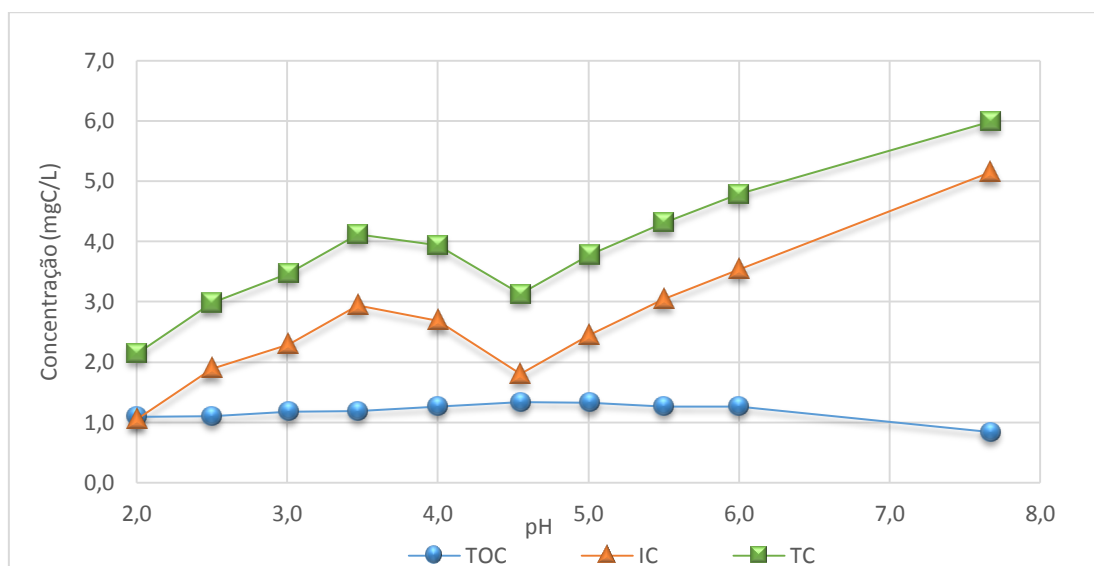


Figura 3.2 – Estudo de acidificação em função do pH

De modo a verificar melhor o comportamento dos valores de TOC, representou-se na Figura 3.3 apenas a concentração de TOC em função do pH. Nesta confirma-se uma notória perda de carbono orgânico a partir de pH 4,0. Os resultados indicam que abaixo de pH 4,5 algum carbono orgânico começa a ser quantificado juntamente com o carbono inorgânico. Assim, confirma-se que nestas amostras o método de NPOC não pode ser aplicado. Neste a eliminação prévia de IC realiza-se com a adição de ácido até pH 2,0.

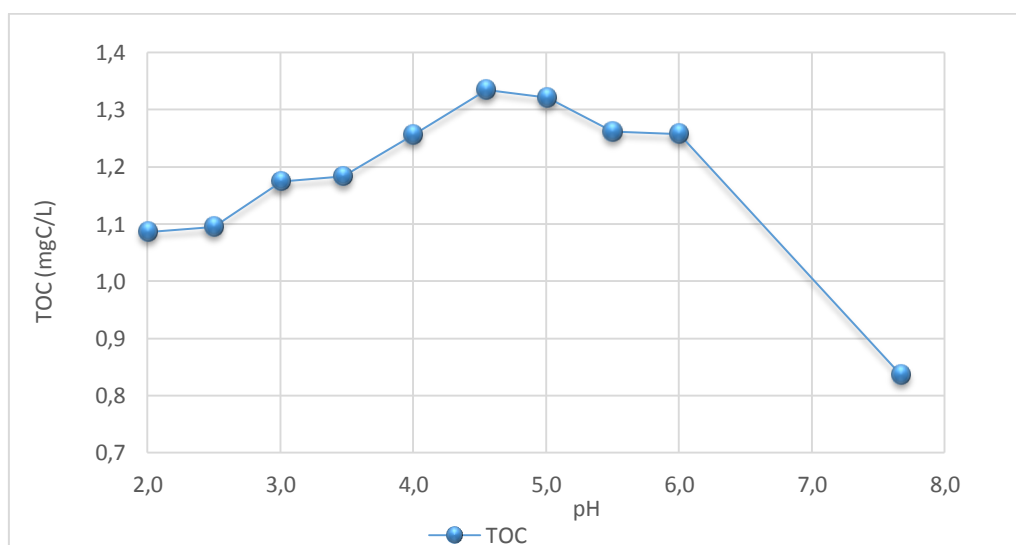


Figura 3.3 – Valores de TOC do estudo de acidificação em função do pH

A fim de confirmar que nenhum VOC é quantificado juntamente com o IC a pH 5,0, acidificou-se uma amostra de Efluente 2 de modo igual ao Efluente 1, onde se sabe que esta contém maior concentração de VOC. Na Tabela 3.3 encontram-se os resultados obtidos.

De modo a averiguar a variação dos resultados determinou-se o coeficiente de variação das duas determinações de TOC (com e sem acidificação). Este é muito inferior a 2 %, pelo que se verifica que a acidificação a pH 5,0 não elimina carbono orgânico.

Tabela 3.3 – Acidificação de uma amostra de Efluente 2

Acidificação	pH	TOC (mgC/L)	IC (mgC/L)	TC (mgC/L)
-	8,0	15,7	7,4	23,1
Ác. Fosfórico 2,5%	5,0	15,7	5,5	21,3
Média de TOC (mgC/L)		15,7		
S de TOC (mgC/L)		0,00		
CV (%)		0,02		

O estudo de acidificação realizou-se também com concentrações conhecidas, ou seja, acidificou-se uma solução de padrão orgânico e inorgânico com uma concentração de IC superior à de TOC a valores de pH de interesse 4,5 e 5,0.

Os resultados apresentados na Tabela 3.4 indicam que com uma diferença de concentração elevada entre os valores de TOC e IC existe uma interferência na medição de TC que não permite determinar corretamente o valor de TC e por consequência o de TOC, sendo neste teste o IC 8 vezes superior ao valor de TOC esperado.

Tabela 3.4 – Resultados do estudo de acidificação em padrões

Acidificação	Padrão Orgânico (mgC/L)	Padrão Inorgânico (mgC/L)	pH	TOC (mgC/L)	IC (mgC/L)	TC (mgC/L)
-	5,0	40,0		1,0	40,3	41,3
Ác. Fosfórico 2,5%	5,0	40,0	5,0	5,0	19,2	24,2
Ác. Fosfórico 2,5%	5,0	40,0	4,5	5,0	28,0	33,0

A acidificação a pH 5,0 e 4,5 permitiu determinar o valor de TOC com um erro relativo admissível determinado pela equação 1.19 (ver Tabela 3.5). Assim, o valor de IC correto corresponde à determinação sem acidificação e o de TOC ao ensaio acidificado a pH 5,0.

Tabela 3.5 – Erro relativo (%) do estudo de acidificação em padrões

	Resultado	Er (%)	Resultado	Er (%)
pH	5,0	-	4,5	-
TOC (mgC/L)	5,0	0,2	5,0	0,5
TC (mgC/L)	45,3	-0,6	45,3	-0,6
IC (mgC/L)	40,3	-0,7	40,3	-0,7

Realizara-se também ensaios com amostra e padrão com acidificação, os seus resultados

são apresentados juntamente com os restantes testes de recuperação de padrão no ponto 3.3.5.

Na Tabela 3.6 encontram-se os resultados da correlação TOC vs CQO Efluente 1 com acidificação. O FC é aproximado ao valor esperado 3 e os erros calculados a partir dos valores de CQO A e B são significativamente menores que os do Efluente 1 sem acidificação.

Tabela 3.6 – Dados da correlação TOC vs CQO do Efluente 1 com acidificação

	CQO (mgO₂/L)	TOC (mgC/L)	FC	CQO A (mgO₂/L)	Er A (%)	CQO B (mgO₂/L)	Er B (%)
Média	3,6	1,3	2,9	3,6	-	3,6	-
Máximo	4,7	1,5	3,0	4,5	3,8	4,6	4,5
Mínimo	3,2	1,1	2,8	3,3	-4,7	3,2	-4,9
S	0,4	0,1	0,1	0,4	-	0,5	-
CV (%)	12,2	10,4	2,8	10,4	-	12,5	-

O coeficiente de determinação dos dados do Efluente 1 com acidificação apresenta um bom valor de correlação (> 0,9) (Tabela 3.7).

Tabela 3.7 – Dados de correlação TOC vs CQO B do Efluente 1 com acidificação

a	b	r	r²
0,2123	0,2883	0,9794	0,9593

A representação gráfica dos valores permite uma melhor observação do comportamento da correlação. Na Figura 3.4 pode verificar-se que os valores apresentam menor dispersão relativamente à reta de regressão linear, eliminando-se o efeito “nuvem” dos resultados.

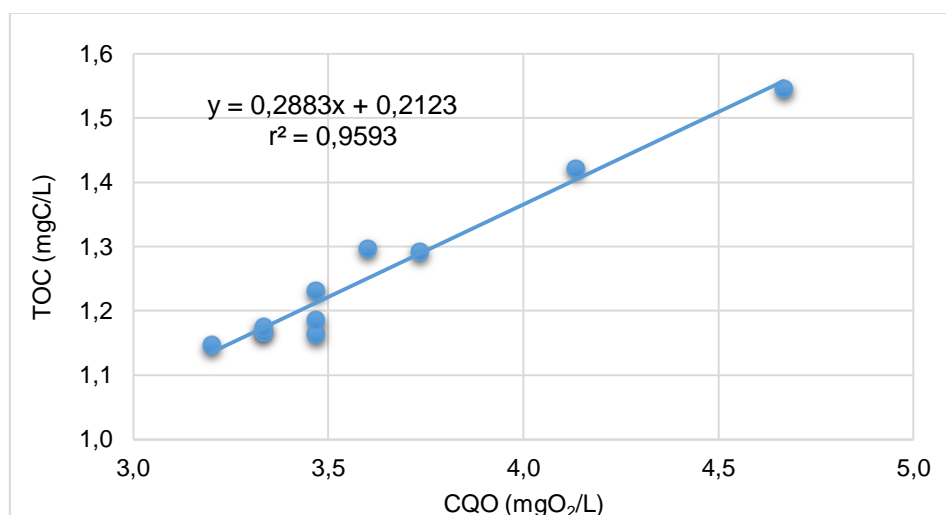


Figura 3.4 – Correlação TOC vs CQO do Efluente 1 com acidificação

Efluente 2

Os resultados da correlação TOC vs CQO encontram-se na Tabela 3.8, nesta pode verificar-se o FC é aproximado ao valor esperado 3, os erros relativos em ambas as formas (A e B) de calcular

o valor de CQO a partir de TOC são sempre inferiores a $\pm 5\%$.

Tabela 3.8 – Dados da correlação TOC vs CQO do Efluente 2

	CQO (mgO ₂ /L)	TOC (mgC/L)	FC	CQO A (mgO ₂ /L)	Er A (%)	CQO B (mgO ₂ /L)	Er B (%)
Média	48,4	17,8	2,7	48,4	-	48,4	-
Máximo	58,7	21,5	2,8	58,5	3,9	58,1	3,4
Mínimo	42,5	15,7	2,6	42,9	-2,9	43,0	-2,7
S	4,0	1,6	0,1	4,3	-	4,1	-
CV (%)	8,4	8,9	2,0	8,9	-	8,6	-

O coeficiente de determinação dos dados do Efluente 2 apresenta um bom valor de correlação ($> 0,9$) (Tabela 3.9).

Tabela 3.9 – Dados de correlação TOC vs CQO B do Efluente 2

a	b	r	r ²
-0,6688	0,3811	0,9755	0,9516

Na Figura 3.5 verifica-se que os valores apresentam baixa dispersão relativamente à reta de regressão linear.

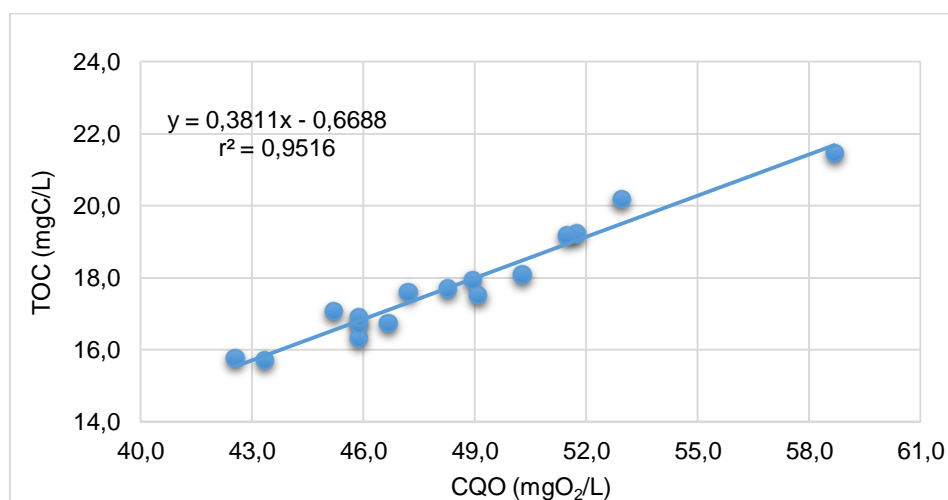


Figura 3.5 – Correlação TOC vs CQO do Efluente 2

Pasta 1

Relativamente à Pasta 1, o FC médio é de 2,7, valor próximo a 3, o r^2 é superior a 0,9 e os erros relativos da determinação de CQO a partir das correlações cumprem o critério de aceitação, sendo estes indicadores de boas correlações tanto na metodologia A como na B (Tabelas 3.12 e 3.13).

Tabela 3.10 – Dados da correlação TOC vs CQO da Pasta 1

	CQO (mgO ₂ /L)	TOC (mgC/L)	FC	CQO A (mgO ₂ /L)	Er A (%)	CQO B (mgO ₂ /L)	Er B (%)
Média	2.457,0	910,3	2,7	2.143,8	-	2.457,0	-
Máximo	3.293,0	1.242,1	2,8	3.360,3	5,0	3.315,4	4,9
Mínimo	1.933,0	690,5	2,6	1.868,0	-4,9	1.888,0	-4,4
S	399,3	157,7	0,1	426,7	-	408,1	-
CV (%)	16,3	17,3	3,9	17,3	-	16,6	-

Tabela 3.11 – Dados de correlação TOC vs CQO B da Pasta 1

a	b	r	r ²
-39,11	0,3864	0,9784	0,9572

Na Figura 3.7, verifica-se que a correlação TOC vs CQO Pasta 1 pela metodologia B apresenta a baixa dispersão dos pontos relativamente à reta de regressão linear.

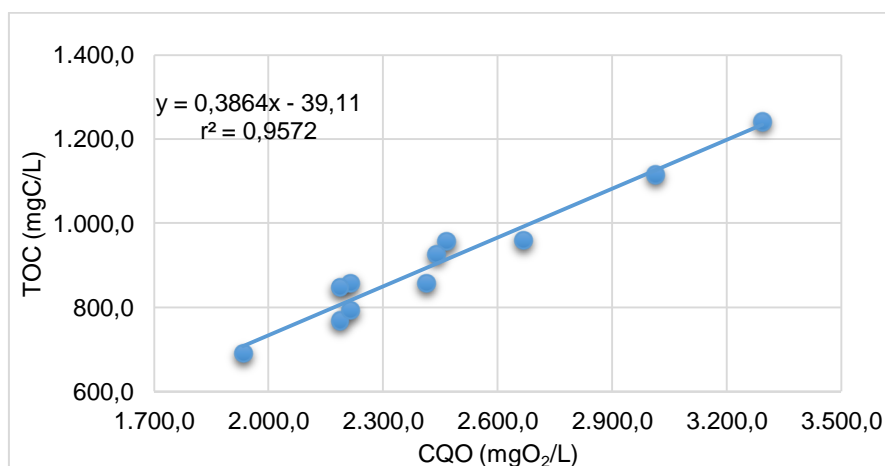


Figura 3.6 – Correlação TOC vs CQO da Pasta 1

Pasta 2

Na Pasta 2, obteve-se uma boa correlação tanto pela metodologia A como pela B. O FC é aproximado a 3, os erros relativos são iguais ou inferiores a $\pm 5\%$ nas duas formas de calcular o valor de CQO a partir de TOC (Tabela 3.10). Na metodologia B, o r^2 é superior a 0,9 (Tabela 3.11).

Tabela 3.12 – Dados da correlação TOC vs CQO da Pasta 2

	CQO (mgO ₂ /L)	TOC (mgC/L)	FC	CQO A (mgO ₂ /L)	Er A (%)	CQO B (mgO ₂ /L)	Er B (%)
Média	823,5	291,6	2,8	825,9	-	823,5	-
Máximo	1.186,7	438,5	3,0	1.242,1	5,0	1.128,4	4,8
Mínimo	546,7	183,3	2,7	519,2	-5,0	532,5	-4,0
S	177,2	66,6	0,1	188,5	-	178,9	-
CV (%)	21,5	22,8	3,2	22,8	-	21,7	-

Tabela 3.13 – Dados de correlação TOC vs CQO B da Pasta 2

a	b	r	r ²
-14,86	0,3721	0,9909	0,9818

Na Figura 3.6 pode visualiza-se a correlação TOC vs CQO pela metodologia B apresenta boa linearidade.

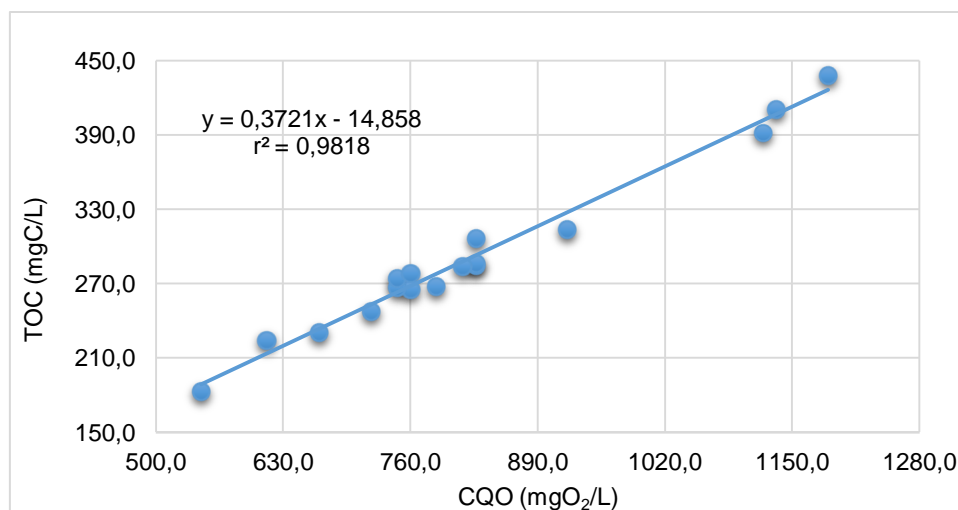


Figura 3.7 – Correlação TOC vs CQO da Pasta 2

A determinação de TOC das restantes amostras do processo de lavagem da pasta realizou-se para conhecimento da concentração de matéria orgânica ao longo deste processo, no entanto, não é determinado o CQO destas amostras e por isso, não se realizou uma correlação TOC vs CQO para estas amostras. Os resultados encontram-se também no Apêndice 1. Por motivos de confidencialidade este Apêndice foi retirado da dissertação.

3.2. Análises TOC método SCWO

As análises de TOC pelo método SCWO realizaram-se no equipamento *Sievers Innovox*. Este equipamento foi testado durante um curto período de tempo pelo que se optou por realizar análises de modo a verificar o desempenho do equipamento perante as matrizes de interesse. Assim, os resultados devem ser visualizados mais com um carácter qualitativo do que quantitativo.

O *Sievers Innovox* permite a análise de amostras com partículas até 0,8 mm de diâmetro, pelo que se testaram todas as amostras de efluentes, inclusive amostras de várias fases do processo de tratamento de efluentes que não puderam ser testadas no TOC-L devido à presença de fibras.

O equipamento conseguiu analisar todas as amostras de efluentes, com exceção de uma amostra pontual que continha uma concentração de fibras muito elevada, causando o entupimento no equipamento. Poderá, nesta situação excecional, ser realizada uma diluição manual para diminuir a

concentração de fibras evitando o entupimento.

Os resultados de amostras do Efluente 1 determinaram-se com as curvas de calibração IC 0-100 mgC/L e TC 10-100 mgC/L, presentes no Anexo I. Uma observação importante a retirar da concentração de TOC é a ordem de grandeza ser a mesma que a obtida para o Efluente 1 com acidificação no TOC-L.

Os resultados do Efluente 2 determinaram-se com as curvas de calibração IC 0-200 mgC/L e TC 100-1000 mgC/L. Nas concentrações obtidas neste equipamento observaram-se serem ligeiramente superiores às obtidas no TOC-L.

Testaram-se também amostras do processo de lavagem da pasta. Um ponto crítico a avaliar nestas amostras muito concentradas é a capacidade de recuperação do equipamento após a sua análise, uma vez que no TOC-L a recuperação é demorada. Neste equipamento a recuperação é conseguida com 3 lavagens rápidas com água ultrapura. Entende-se por recuperação, a análise de branco (água ultrapura) com concentrações de 0 mgC/L.

Os resultados destas amostras encontram-se no Apêndice 2. Por motivos de confidencialidade este Apêndice foi retirado da dissertação.

3.3. Validação

A validação de uma dada metodologia impõe a seleção dos parâmetros adequados. Sendo o método a validar um método onde se pretende quantificar a quantidade de carbono orgânico total e sendo um método novo no laboratório, é de elevada importância que todos os parâmetros cumpram os critérios de aceitação.

3.3.1. Gama de Trabalho

A gama de trabalho escolhida deve ser analisada pelo teste de homogeneidade de variâncias, HV, com os dados da área dos padrões (y) para cada concentração conhecida em mgC/L (x) para 10 níveis de concentração (i) recolhidos de forma independente. No Apêndice 3 encontram-se as tabelas com os dados das curvas de calibração utilizados para a realização do teste de HV em cada gama de trabalho.

As variâncias associadas ao primeiro e ao último padrão, S_1^2 e S_{10}^2 , respetivamente, são utilizadas no cálculo do teste PG, este é comparado com o valor tabelado da função de distribuição de Fisher para os graus de liberdade $f_1 = f_2 = 9$ e o nível de confiança de 95 %, ou seja $F_{\text{crítico}}$ é igual a $F_{(f_1, f_2, 0,95)} = 3,18$. Na tabela 3.14 encontram-se resultados dos testes de HV para todas as gamas de trabalho.

Tabela 3.14 – Resultado dos testes de HV

Gama de trabalho (mgC/L)	i	x_i (mgC/L)	S_i^2 ((mgC/L) ²)	PG	$F_{\text{crítico}}$
TC 10-100	1	10	5,2	3,17	3,18
	10	100	16,5		
TC 30-300	1	30	4,8	3,09	3,18
	10	300	14,8		
TC 100-1000	1	100	38,7	3,15	3,18
	10	1000	121,9		
IC 20-200	1	20	5,9	3,17	3,18
	10	200	18,7		
Extensão de IC 20-200: 5-20	1	5	1,9	3,12	3,18
	10	50	5,9		
IC 50-500	1	50	10,0	3,18	3,18
	10	500	21,9		

A decisão quanto à existência de diferenças significativas entre as variâncias nos limites das gamas de trabalhos é tomada pela comparação de PG e $F_{\text{crítico}}$. Sendo $S_{10}^2 > S_1^2$ e $PG \leq F_{\text{crítico}}$ as diferenças das variâncias não são significativas, para um nível de confiança de 95 %.

Na extensão realizada à gama de trabalho IC 20-200 mgC/L é importante a realização do teste de HV entre os pontos da extensão (de 5 a 20), uma vez que a gama já tinha sido validada e se pretendia estender até 5 mgC/L. Assim, bastou verificar os pontos da extensão.

3.3.2. Linearidade e Sensibilidade

A avaliação da linearidade realizou-se a partir do teste de significância PG, sendo $PG \leq F_{\text{crítico}} = 5,591$ a função é de calibração linear. O coeficiente de determinação permite também avaliar a curva de calibração, estabeleceu-se como critério $r^2 \geq 0,999$.

A sensibilidade avalia a capacidade do método para distinguir pequenas diferenças de concentração de um analito através do declive de uma curva de calibração.

A linearidade e a sensibilidade avaliaram-se a partir dos dados das 20 curvas de calibração em cada gama de trabalho realizadas de forma independente, ao longo do período de validação do método.

Nas várias gamas de trabalhos verificou-se boa linearidade em todas as curvas realizadas, tanto por $PG \leq F_{\text{crítico}}$ como por $r^2 \geq 0,999$. Os declives das gamas de TC apresentam uma média de 4,18 na gama 10-100 mgC/L (Tabela 3.15), 4,27 na gama 30-300 mgC/L (Tabela 3.16), 4,48 na gama 100-1000 mgC/L (Tabela 3.17). Já nas gamas de IC apresenta uma média de 3,98 na gama 20-200 mgC/L (Tabela 3.18) e 4,13 na gama 50-500 mgC/L (Tabela 3.19). Estes valores traduzem uma boa capacidade de distinguir pequenas quantidades de analito.

Na extensão da gama de trabalho IC 20-200 mgC/L até 5 mgC/L avaliaram-se os pontos entre 20 e 5 mgC/L. Para tal, realizaram-se duas curvas de calibração de 5 a 50 mgC/L, os resultados

destas são apresentados na Tabela 3.20.

Na validação deste parâmetro pode verificar-se que à medida que as concentrações aumentam, o declive aumenta ligeiramente e a ordenada na origem tem valores próximos de zero quanto mais próxima de zero for a concentração estudada, distanciando-se no sentido negativo à medida que esta aumenta.

Tabela 3.15 – Dados da avaliação da linearidade e sensibilidade da gama de trabalho TC 10-100 mgC/L

j	a	S _a	b	S _b	S _{y/x}	S _{y2}	DS ²	PG	r ²
1	3,98	0,99	4,03	0,02	1,61	1,52	4,49	1,94	0,9998
2	0,07	0,65	4,00	0,01	1,06	0,95	2,64	2,90	0,9999
3	-1,32	0,64	4,08	0,01	1,05	1,10	0,20	0,17	0,9999
4	-1,22	0,80	4,07	0,01	1,29	1,36	0,42	0,23	0,9999
5	1,25	0,83	4,12	0,02	1,35	1,30	2,76	1,62	0,9999
6	-0,44	0,68	4,10	0,01	1,10	1,12	0,90	0,71	0,9999
7	-1,08	0,85	4,11	0,02	1,39	1,24	4,54	2,93	0,9999
8	-1,90	0,85	4,22	0,01	0,95	1,02	0,04	0,03	0,9999
9	-1,14	0,91	4,17	0,02	1,48	1,41	3,56	1,80	0,9999
10	-1,55	0,84	4,19	0,02	1,37	1,46	0,08	0,04	0,9999
11	-1,58	1,06	4,21	0,02	1,72	1,71	3,26	1,11	0,9998
12	-1,23	0,76	4,19	0,01	1,23	1,32	0,00	0,00	0,9999
13	3,87	0,74	4,16	0,01	1,20	1,24	0,81	0,53	0,9999
14	0,42	1,03	4,33	0,02	1,08	1,12	5,50	5,50	0,9999
15	0,14	1,37	4,30	0,02	2,22	2,35	0,93	0,17	0,9997
16	1,88	1,30	4,33	0,02	2,11	2,25	0,01	0,00	0,9998
17	-3,32	0,88	4,24	0,02	1,43	1,16	6,84	5,04	0,9999
18	-1,31	0,67	4,29	0,01	1,09	1,14	0,50	0,39	0,9999
19	0,72	1,39	4,20	0,03	2,26	2,41	0,25	0,04	0,9997
20	-1,97	1,55	4,28	0,03	2,51	2,68	0,01	0,00	0,9997
Méd	-0,29	0,94	4,18	0,02	1,51	1,49	2,39	1,76	0,9999
Máx	3,98	1,55	4,33	0,03	2,51	2,68	15,50	15,50	0,9999
Min	-3,32	0,64	4,00	0,01	0,95	0,95	0,00	0,00	0,9997
S	1,89	0,27	0,10	0,01	0,45	0,52	3,66	3,50	0,0001

Tabela 3.16 – Dados da avaliação da linearidade e sensibilidade da gama de trabalho TC 30-300 mgC/L

j	a	S _a	b	S _b	S _{y/x}	S _{y2}	DS ²	PG	r ²
1	-7,04	1,57	4,12	0,01	2,55	3,25	-21,96	-2,08	1,0000
2	-9,54	3,01	3,60	0,02	4,41	4,32	25,07	1,34	0,9998
3	-11,75	2,92	4,18	0,02	4,73	4,72	22,88	1,03	0,9999
4	-5,40	2,14	4,15	0,01	3,47	3,69	0,99	0,07	0,9999
5	-4,47	2,59	4,18	0,02	4,21	3,84	38,56	2,62	0,9999
6	-8,11	1,09	4,26	0,01	1,76	1,87	0,38	0,11	1,0000
7	-12,59	2,90	4,27	0,02	4,71	4,22	53,30	3,00	0,9996
8	-7,81	1,89	4,21	0,01	3,06	3,21	2,90	0,28	0,9999
9	-13,10	3,11	4,30	0,02	5,05	5,37	2,18	0,08	0,9998
10	-10,63	2,58	4,34	0,02	4,19	4,36	7,66	0,40	0,9999
11	-8,49	2,06	4,29	0,01	3,34	3,00	25,83	2,86	0,9999
12	-9,59	2,34	4,30	0,01	3,80	27,35	-5119,80	-6,85	0,9999
13	-7,93	2,77	4,38	0,02	4,49	4,52	18,33	0,90	0,9999
14	-9,25	2,22	4,47	0,01	3,60	15,68	-1617,23	-6,58	0,9999
15	-10,29	3,14	4,48	0,02	5,09	4,62	57,51	2,69	0,9999
16	-4,97	4,69	4,27	0,03	7,61	28,31	-5147,34	-6,42	0,9997
17	-3,65	7,78	4,24	0,05	12,62	27,11	-3868,96	-5,27	0,9990
18	-6,38	22,85	4,42	0,14	37,08	41,97	-1332,98	-0,76	0,9997
19	-0,65	7,02	4,34	0,03	4,33	8,82	-395,24	-5,08	0,9997
20	-14,35	3,64	4,52	0,02	5,91	6,11	18,29	0,49	0,9998
Méd	-8,30	4,12	4,27	0,02	6,30	10,32	-861,48	-0,86	0,9998
Máx	-0,65	22,85	4,52	0,14	37,08	41,97	57,51	3,00	1,0000
Min	-14,35	1,09	3,60	0,01	1,76	1,87	-5147,34	-6,85	0,9990
S	3,43	4,71	0,19	0,03	7,58	11,44	1738,00	3,33	0,0002

Tabela 3.17 – Dados da avaliação da linearidade e sensibilidade da gama de trabalho TC 100-1000 mgC/L

j	a	S _a	b	S _b	S _{y/x}	S _{y2}	DS ²	PG	r ²
1	-56,43	14,10	4,42	0,03	22,87	23,97	161,70	0,28	0,9997
2	-49,44	1,27	4,37	0,04	32,34	34,29	134,58	0,11	0,9997
3	-64,16	18,90	4,46	0,03	27,67	30,92	-566,12	-0,59	0,9996
4	-56,75	17,78	4,46	0,03	28,85	29,77	455,53	0,51	0,9996
5	-40,07	24,65	4,38	0,04	39,99	47,16	-2773,36	-1,25	0,9985
6	-25,34	26,97	4,38	0,05	43,77	41,85	3063,13	1,75	0,9989
7	-42,24	20,55	4,38	0,04	33,34	33,17	1191,51	1,08	1,0000
8	-44,86	24,05	4,45	0,04	39,03	42,41	-404,22	-0,22	0,9985
9	-56,63	13,56	4,47	0,02	22,00	23,40	37,49	0,07	0,9995
10	-54,92	22,32	4,50	0,04	36,21	38,72	0,06	0,00	0,9994
11	-56,84	9,44	4,48	0,02	15,32	14,43	419,84	2,02	0,9999
12	-38,59	20,35	4,51	0,04	33,01	37,52	-1134,67	-0,81	0,9995
13	-24,68	31,56	4,48	0,06	51,20	48,43	4553,58	1,94	0,9987
14	-21,94	31,07	4,42	0,06	50,41	46,93	4912,38	2,23	0,9987
15	-38,83	15,49	4,59	0,03	25,13	24,99	679,27	1,09	0,9997
16	-17,47	33,31	4,59	0,06	54,04	59,69	-1579,45	-0,44	0,9986
17	-47,09	15,97	4,55	0,03	25,91	41,88	-6906,65	-3,94	0,9997
18	-49,25	23,43	4,55	0,04	38,01	40,54	52,35	0,03	0,9993
19	-24,60	26,65	4,54	0,05	43,23	42,27	2446,14	1,37	0,9991
20	-23,02	27,66	4,56	0,05	44,88	40,01	4906,75	3,07	0,9990
Méd	-41,66	20,95	4,48	0,04	35,36	37,12	482,49	0,41	0,9993
Máx	-17,47	33,31	4,59	0,06	54,04	59,69	4912,38	3,07	1,0000
Min	-64,16	1,27	4,37	0,02	15,32	14,43	-6906,65	-3,94	0,9985
S	14,38	7,96	0,07	0,01	10,62	10,50	2730,20	1,53	0,0005

Tabela 3.18 – Dados da avaliação da linearidade e sensibilidade da gama de trabalho IC 20-200 mgC/L

j	a	S _a	b	S _b	S _{y/x}	S _{y2}	DS ²	PG	r ²
1	-5,30	1,68	3,80	0,02	2,72	2,89	0,90	0,11	0,9999
2	-5,24	0,99	3,82	0,01	1,60	1,71	0,10	0,04	1,0000
3	-4,41	0,40	3,87	0,00	0,65	0,61	0,76	2,03	1,0000
4	-2,93	1,65	3,88	0,01	2,68	2,81	2,28	0,29	0,9999
5	-6,10	4,22	3,94	0,04	6,85	6,88	44,33	0,94	0,9992
6	-3,37	2,88	3,91	0,03	4,67	4,68	20,84	0,95	0,9996
7	-5,66	0,92	3,93	0,01	1,49	1,71	-2,83	-0,97	1,0000
8	-4,17	1,85	4,00	0,02	3,00	3,21	-0,03	0,00	0,9999
9	-6,48	1,62	4,01	0,01	2,63	2,74	2,94	0,39	0,9999
10	-6,97	1,43	4,00	0,01	2,33	2,15	11,10	2,41	0,9999
11	-5,24	0,99	3,82	0,01	1,60	1,71	0,10	0,04	1,0000
12	-0,84	3,38	3,99	0,03	5,48	5,81	4,44	0,13	0,9995
13	-5,98	2,32	4,09	0,02	3,77	4,05	-1,17	-0,07	0,9998
14	-5,07	1,46	4,08	0,01	2,37	2,17	11,94	2,54	0,9999
15	-5,34	1,15	4,06	0,01	1,86	1,98	0,22	0,06	0,9999
16	-0,36	2,92	4,04	0,03	4,74	4,57	33,83	1,62	0,9997
17	-5,17	0,01	4,07	0,02	2,55	2,50	16,70	3,58	0,9999
18	-2,70	4,31	4,19	0,04	6,99	6,91	56,05	1,17	0,9993
19	-5,69	2,86	4,08	0,03	4,64	4,95	0,48	0,02	0,9997
20	-3,61	3,89	4,08	0,04	6,30	6,76	-1,80	-0,04	0,9988
Méd	-4,53	2,05	3,98	0,02	3,50	3,53	12,56	1,26	0,9997
Máx	-0,36	4,31	4,19	0,04	6,99	6,91	66,70	13,58	1,0000
Min	-6,97	0,01	3,80	0,00	0,65	0,61	-2,83	-0,97	0,9988
S	1,76	1,25	0,11	0,01	1,87	1,93	20,89	3,04	0,0003

Tabela 3.19 – Dados da avaliação da linearidade e sensibilidade da gama de trabalho IC 50-500 mgC/L

j	a	S _a	b	S _b	S _{y/x}	S _{y2}	DS ²	PG	r ²
1	-24,58	3,97	3,99	0,01	6,45	6,80	55,53	1,20	0,9999
2	-18,58	4,87	4,05	0,02	7,91	8,27	80,15	1,17	0,9998
3	-22,57	5,29	4,02	0,02	8,58	7,92	41,05	0,65	1,0000
4	-19,67	4,42	3,96	0,02	7,17	7,50	66,01	1,17	0,9999
5	-20,39	6,30	4,00	0,02	10,22	9,77	77,65	0,81	0,9997
6	-16,60	3,71	3,99	0,01	6,02	7,80	110,19	1,81	0,9999
7	-17,73	4,15	4,03	0,01	6,73	6,90	52,39	1,10	0,9999
8	-13,07	3,75	4,00	0,01	6,08	6,49	52,49	1,24	0,9999
9	-22,88	4,22	4,06	0,02	6,84	7,12	58,38	1,15	0,9999
10	-26,63	8,63	4,12	0,04	14,01	15,10	291,09	1,28	0,9995
11	-11,88	10,11	4,23	0,04	16,40	18,41	478,72	1,41	0,9994
12	-20,98	3,93	4,10	0,01	6,38	6,81	57,49	1,24	0,9999
13	-19,67	4,42	3,96	0,02	7,17	7,50	66,01	1,17	0,9999
14	-24,22	6,47	4,16	0,02	10,50	6,76	-83,58	-1,83	0,9997
15	-27,12	6,60	4,29	0,02	10,71	11,43	163,00	1,25	0,9998
16	-32,21	8,60	4,35	0,03	13,95	15,00	286,12	1,27	0,9996
17	-33,26	8,16	4,30	0,03	13,23	8,08	-154,54	-2,37	0,9996
18	-26,33	12,29	4,23	0,04	19,94	20,36	447,81	1,08	0,9991
19	-22,62	7,51	4,26	0,03	12,19	13,03	212,26	1,25	0,9997
20	-32,68	10,62	4,42	0,04	17,24	18,43	424,37	1,25	0,9994
Méd	-22,68	6,40	4,13	0,02	10,39	10,47	139,13	0,87	0,9997
Máx	-11,88	12,29	4,42	0,04	19,94	20,36	478,72	1,81	1,0000
Min	-33,26	3,71	3,96	0,01	6,02	6,49	-154,54	-2,37	0,9991
S	5,94	2,60	0,14	0,01	4,21	4,57	168,90	1,04	0,0002

Tabela 3.20 – Dados da avaliação da linearidade e sensibilidade da extensão da gama de trabalho IC 20-200 mgC/L: 5-20 mgC/L

j	a	S _a	b	S _b	S _{y/x}	S _{y2}	DS ²	PG	r	r ²
1	-0,57	0,80	3,93	0,03	1,29	1,30	1,55	0,92	0,9998	0,9996
2	0,64	0,89	3,98	0,03	1,44	1,54	0,08	0,03	0,9997	0,9995
Méd	0,04	0,84	3,96	0,03	1,37	1,42	0,81	0,48	0,9998	0,9995
Máx	0,64	0,89	3,98	0,03	1,44	1,54	1,55	0,92	0,9998	0,9996
Min	-0,57	0,80	3,93	0,03	1,29	1,30	0,08	0,03	0,9997	0,9995
S	0,86	0,06	0,04	0,00	0,10	0,17	1,04	0,63	0,0000	0,0001

3.3.3. Limites Analíticos

Os limites analíticos (LD e LQ) são de maior importância nas gamas mais baixas de TC e IC, pois os limites inferiores das restantes gamas são abrangidos na respetiva gama abaixo.

As concentrações analisadas são relativamente elevadas, pelo que é de maior interesse verificar o limite de quantificação, visto que o limite de deteção é de maior importância em concentrações muito baixas.

Os limites são estimados com base nas Eq. 1.38 e 1.39 a partir dos valores de desvio padrão residual e de declive apresentados no ponto 3.3.2 Linearidade e Sensibilidade das 20 curvas de calibração em cada gama de trabalho. Na Tabela 3.21 encontra-se a média dos limites, no Apêndice 4 encontra-se a tabela com todos os valores que deram origem aos valores médios apresentados.

Interessa verificar que o limite de quantificação teórico apresenta um valor inferior ao ponto mais baixo em cada gama de trabalho.

Tabela 3.21 – Média do LD e LQ Teóricos

Gama de trabalho (mgC/L)	TC 10-100	TC 30-300	TC 10-100	IC 20-200	IC 50-500
LD Teórico (mgC/L)	1,18	4,83	26,06	2,88	8,23
LQ Teórico (mgC/L)	3,59	14,64	78,98	8,72	24,94

De modo a confirmar estes valores analisou-se padrões em concentrações semelhantes às determinadas nos limites teóricos das gamas mais baixas de TC e IC.

Tal como espetável, na Tabela 3.22 verifica-se que a concentração obtida é superior à concentração teórica de padrão (concentração esperada) devido à extrapolação da curva de calibração. Pode verificar-se que concentrações de TC e IC são detetáveis na ordem de 1 e 2,5 mgC/L, respetivamente. Em termos de quantificação, os erros relativos ao determinar uma concentração na ordem de 4 e 9 mgC/L para TC e IC, respetivamente, são iguais ou inferiores a 10 % pelo que se pode aceitar este limite.

Tabela 3.22 – Verificação do LD e LQ

Gama de trabalho (mgC/L)	TC 10-100			IC 20-200		
Limites Analítico (mgC/L)	Concentração Esperada (mgC/L)	Concentração Obtida (mgC/L)	Er (%)	Concentração Esperada (mgC/L)	Concentração Obtida (mgC/L)	Er (%)
LD	1,0	1,55	54,9	2,5	3,83	53,3
LD	1,3	1,76	41,1	3	4,08	36,1
LQ	3,5	3,90	11,3	8	9,79	22,3
LQ	4,0	4,31	7,6	9	9,90	10,0

3.3.4. Precisão

A avaliação da precisão do método realizou-se em condições de repetibilidade e de precisão intermediária.

Repetibilidade

A avaliação da repetibilidade realizou-se em ensaios de TC e de IC ao longo das várias gamas de trabalho estudadas. Estudaram-se cinco níveis de concentração, nomeadamente, 50, 100, 150, 500, 700 mgC/L ao longo das gamas de trabalho de TC e 75, 100, 150, 250 e 350 mgC/L ao longo das gamas de trabalho de IC.

A escolha dos níveis de concentração baseou-se numa distribuição de concentração ao longo das gamas de trabalho para cada tipo de carbono analisado (TC e IC), evitando os extremos das gamas onde o erro de interpolação é mais elevado.

Assim realizaram-se 11 determinações em condições de repetibilidade e determinou-se o limite de repetibilidade, r_i , ou seja, o valor máximo para a diferença absoluta entre dois resultados específicos, $|X_i - X_{i-1}|$, para um nível de confiança de 95 %, o que corresponde a um valor *t student* de 1,81. Outra forma de avaliar a repetibilidade é através do coeficiente de variação de repetibilidade, CV_{ri} .

O critério de aceitação é definido pelo próprio laboratório, sabendo que o CNE aceita um coeficiente de variação até 10 % nas determinações de carbono orgânico total, considerou-se a recomendação do fornecedor do analisador *Shimadzu* TOC-L de ter como critério um CV (%) máximo de 2 %.

Nas Tabelas 3.23 e 3.24 encontram-se os dados das determinações de padrões como sendo uma amostra em condições de repetibilidade nas várias gamas de trabalho de TC e IC. Sendo X a concentração teórica de padrão e X_0 a concentração determinada por interpolação da curva de calibração da respetiva gama de trabalho do dia de realização das determinações. Nestas tabelas pode apurar-se que nas gamas de trabalho TC e IC as várias determinações em condições de repetibilidade cumprem o limite de repetibilidade, $|X_i - X_{i-1}| \leq r_i$. O CV_{ri} (%) verifica-se ser interior a 2 % nos vários níveis de concentração.

Embora as condições de repetibilidade reflitam apenas as variações ocorridas num curto intervalo de tempo, sem alteração significativas dos parâmetros experimentais, verifica-se que o método é preciso, nestas condições, para um nível de confiança de 95 % e dentro do critério estabelecido.

Tabela 3.23 – Dados da Repetibilidade das gamas de trabalho de TC

Gama TC	10-100		30-300		30-300		100-1000		100-1000	
X (mgC/L)	50		100		150		500		700	
Repetições	X ₀	X _i -X _{i-1}	X ₀	X _i -X _{i-1}	X ₀	X _i -X _{i-1}	X ₀	X _i -X _{i-1}	X ₀	X _i -X _{i-1}
1	50,49	-	98,00	-	149,21	-	502,20	-	687,54	-
2	50,28	0,21	99,86	1,86	150,08	0,86	499,87	2,34	696,17	8,63
3	50,33	0,05	99,56	0,30	149,48	0,59	499,75	0,11	698,65	2,48
4	49,75	0,58	99,02	0,53	148,65	0,83	500,20	0,45	702,64	3,99
5	50,24	0,49	100,93	1,90	149,15	0,49	500,09	0,11	698,76	3,88
6	50,87	0,64	99,39	1,53	148,24	0,91	498,31	1,78	705,77	7,01
7	49,77	1,10	99,79	0,39	149,71	1,47	498,20	0,11	701,46	4,32
8	49,57	0,20	98,49	1,30	149,20	0,50	498,75	0,56	700,92	0,54
9	48,81	0,77	98,79	0,30	150,19	0,99	501,76	3,01	698,65	2,27
10	49,36	0,56	99,93	1,14	149,65	0,54	500,31	1,45	698,22	0,43
11	50,39	1,02	99,85	0,08	148,10	1,55	502,76	2,45	701,46	3,24
Média (mgC/L)	49,99		99,42		149,24		500,20		699,11	
S_{ri} (mgC/L)	0,59		0,81		0,68		1,52		4,64	
S_{ri}² ((mgC/L)²)	0,35		0,65		0,47		2,30		21,50	
CV_{ri} (%)	1,19		0,81		0,46		0,30		0,66	
r_i (0,95)	1,52		2,06		1,75		3,89		11,88	

Tabela 3.24 – Dados da Repetibilidade das gamas de trabalho de IC

Gama IC	20-200		20-200		50-500		50-500		50-500	
X (mgC/L)	75		100		150		250		350	
Repetições	X ₀	X _i -X _{i-1}	X ₀	X _i -X _{i-1}	X ₀	X _i -X _{i-1}	X ₀	X _i -X _{i-1}	X ₀	X _i -X _{i-1}
1	75,61	-	104,03	-	148,21	-	251,86	-	347,93	-
2	74,96	0,65	103,87	0,16	147,61	0,60	250,93	0,93	349,00	1,06
3	75,60	0,64	101,52	2,35	148,31	0,70	247,08	3,85	352,55	3,55
4	74,38	1,22	101,05	0,48	148,51	0,20	247,08	0,00	347,93	4,61
5	75,98	1,60	98,85	2,20	147,73	0,78	245,80	1,28	351,25	3,31
6	74,00	1,98	102,63	3,78	147,37	0,35	244,75	1,05	356,33	5,09
7	73,64	0,36	100,20	2,42	146,86	0,51	246,03	1,28	350,54	5,80
8	74,21	0,57	101,46	1,26	147,51	0,65	247,66	1,63	349,95	0,59
9	73,51	0,70	99,94	1,53	146,90	0,62	244,17	3,50	346,28	3,67
10	74,74	1,23	100,47	0,54	147,74	0,84	244,86	0,70	348,64	2,37
11	76,32	1,58	100,66	0,18	147,10	0,64	247,66	2,80	351,60	2,96
Média (mgC/L)	74,81		101,33		147,62		247,08		350,18	
S_{ri} (mgC/L)	0,96		1,62		0,55		2,45		2,76	
S_{ri}² ((mgC/L)²)	0,92		2,61		0,31		6,00		7,59	
CV_{ri} (%)	1,28		1,60		0,38		0,99		0,79	
r_i (0,95)	2,46		4,14		1,42		6,28		7,06	

Precisão Intermediária

A precisão intermediária é a mais importante a ser estudada durante a validação de um método pois reflete as várias variações que podem ocorrer num dado intervalo de estudo. Por isto, este estudo consistiu na determinação do desvio padrão em condições de precisão intermediária ou seja, para um conjunto de 20 dados recolhidos em triplicado ao longo do período de estudo, onde houve troca de catalisador de TC, troca da garrafa de gás, determinações realizadas imediatamente após a regeneração de catalisadores (TC e IC) e outras próximas à saturação do catalisador.

Em cada gama de trabalho determinou-se o S_i em três níveis de concentração, no centro e próximo aos extremos das gamas, ou seja, as gamas de trabalho têm um intervalo de concentrações de 10 % do valor máximo, pelo que o estudo incidiu nas concentrações a 20, 50 e 80 % do valor máximo de cada gama.

Sabendo que, geralmente, a precisão intermediária de um método é função da gama de concentração dos ensaios, a sua estimativa é realizada a partir de resultados obtidos, após a eliminação de resultados aberrantes. Para tal, de acordo com a norma ISO 5725-3 representou-se graficamente o termo $y_{jk} - \bar{y}_j$, que representa a diferença entre cada triplicado e a respetiva média, em função do número de determinações realizadas. Esta representação encontra-se disponível para consulta no Apêndice 5, onde os valores aberrantes eliminados se encontram representados a vermelho.

Nos dados apresentados nas Tabelas 3.25 e 3.26 sobre o S_i das gamas de trabalho de TC e IC, respetivamente, é notória a dependência deste desvio em relação à concentração, sendo este um comportamento habitual de variação de precisão, pois com o aumento a concentração, aumenta a resposta do equipamento. O coeficiente de variação é em todas as concentrações inferior a 2%, sendo este um bom indicador de boa precisão do método em estudo em todas as concentrações estudadas.

Tabela 3.25 – Dados da Precisão Intermediária das gamas de trabalho TC

Gama TC (mgC/L)	10-100			30-300			100-1000		
X (mgC/L)	20 (20 %)	50 (50 %)	80 (80 %)	60 (20 %)	150 (50 %)	240 (80 %)	200 (20 %)	500 (50 %)	800 (80 %)
\bar{y}_0	83,2	208,1	335,5	246,2	630,0	1019,0	847,1	2184,0	3589,3
t	20	20	20	20	20	20	20	20	20
n	3	3	3	3	3	3	3	3	3
$\sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2$	39,4	284,2	765,7	1386,2	2321,7	10653,6	5041,0	36530,7	123192,0
S_i (mgC/L)	1,0	2,7	4,4	3,2	7,6	16,3	11,2	30,2	55,5
CV_{S_i} (%)	1,19	1,28	1,30	1,28	1,21	1,60	1,33	1,38	1,55

Tabela 3.26 – Dados da Precisão Intermediária das gamas de trabalho IC

Gama IC (mgC/L)	20-200			50-500		
X (mgC/L)	40 (20 %)	100 (50 %)	160 (80 %)	100 (20 %)	250 (50 %)	400 (80 %)
\bar{y}_0	153,7	392,8	631,7	391,8	1002,0	1644,1
t	20	20	20	20	20	20
n	3	3	3	3	3	3
$\sum_{j=1}^r \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2$	100,9	921,5	1858,1	1101,2	5270,6	16028,0
S_i (mgC/L)	1,6	4,8	6,8	5,2	11,5	20,0
CV_{Si} (%)	1,03	1,22	1,08	1,34	1,15	1,22

3.3.5. Veracidade e Seletividade

A Veracidade em termos de *bias* e a seletividade avaliaram-se por meio de testes de recuperação.

O reforço realizou-se com uma mistura de padrões, 50/50, orgânico/inorgânico, sendo o padrão inorgânico uma mistura de 50/50 carbonato de sódio/hidrogenocarbonato de sódio (Na_2CO_3 / NaHCO_3), por sua vez o padrão orgânico é composto por o hidrogenoftalato de potássio (KHP). Deve ter-se em consideração que as leituras são em TC e IC, sendo o TOC obtido por diferença. A concentração de reforço de TOC em mgC apresentada corresponde à concentração de KHP adicionada à solução reforçada (padrão mais amostra). A concentração de reforço de IC em mgC apresentada corresponde à concentração da mistura de Na_2CO_3 e NaHCO_3 adicionada à solução reforçada. Correspondendo a concentração de reforço de TC em mgC à soma da concentração de TOC e IC adicionadas.

A escolha das concentrações de padrão a reforçar tem em conta o facto que as concentrações das soluções sejam próximas tanto dos extremos como do centro das gamas de trabalho.

Em termos de diluição, considerou-se que o reforço não deve representar mais que 5 % de diluição da amostra para evitar influências da realização de diluições elevadas, no caso de amostras que necessitam de diluição, a mesma deve ser substituída pela solução de reforço.

Os resultados dos testes de recuperação, R, são apresentados em mgC em vez de mgC/L, uma vez que as soluções com reforço se realizaram em balões volumétricos de 100 mL, a conversão dos valores de mgC para mgC/L é realizada por meio de um fator de multiplicação de 10.

O critério de aceitação para a recuperação é estabelecido pelo laboratório, sendo neste caso, de 100 ± 10 %.

Por motivos de confidencialidade todos os valores de concentração utilizados nos cálculos da recuperação foram normalizados.

Efluente 1

Os primeiros resultados do Efluente 1 indicavam uma concentração de TOC média de aproximadamente 3 mgC/L e 40 mgC/L de IC, ou seja, 0,3 e 4 em mgC respetivamente, pelo que a escolha das concentrações de TOC e IC a reforçar estão apresentadas na tabela 3.27.

Tabela 3.27 – Testes de Recuperação 1 e 2 com agitação do Efluente 1

Nº Ensaio	Reforço (mgC)			R (%) 1			R (%) 2		
	TC	IC	TOC	TOC	TC	IC	TOC	TC	IC
1	0,3	0,3	0,1	105,8	93,3	90,2	128,2	72,7	58,8
2	0,6	0,5	0,1	107,5	92,0	90,1	82,5	76,8	76,1
3	0,2	0,1	0,1	90,2	90,2	90,3	83,5	70,3	63,6
4	0,7	0,5	0,1	99,4	92,2	90,4	48,8	73,3	79,5
5	0,8	0,5	0,3	95,9	92,6	91,0	83,5	77,0	73,7

O valor de interesse a recuperar é o TOC, no entanto sendo as determinações realizadas em TC e IC é também de interesse analisar as recuperações de TC e IC. No teste de recuperação 1 obteve-se, na maioria dos resultados, boas recuperações, contudo verifica-se uma tendência nas recuperações de TC e IC próxima ao limite inferior. Já no teste de recuperação 2, nenhum dos valores se encontra dentro dos limites.

Importa referenciar que nestes testes se registou a formação de um pequeno precipitado branco, o que poderá justificar a baixa recuperação de TC e IC pois o precipitado pode conter carbono, não estando este a ser analisado na totalidade. Para justificar a formação deste precipitado pode recorrer-se às interferências do método de TOC (ver ponto 1.6.3) onde a literatura menciona interferências de IC quando este se apresenta em concentrações superiores às de TOC, esta amostra é um exemplo deste acontecimento. Deve ainda referenciar-se que as amostras de efluentes possuem, partículas em suspensão derivas do processo, tais como fibras e aditivos do papel que podem conter massas moleculares elevadas que promoverem a precipitação das partículas.

A utilização de um sistema de agitação verificou ser fundamental para ultrapassar a precipitação das partículas. Assim, utilizou-se o capilar externo em vez do amostrador automático de modo a poder colocar as amostras sob agitação. Na tabela 3.28 encontram-se os resultados de dois testes de recuperação realizados sem agitação.

Tabela 3.28 – Testes de recuperação 1 e 2 sem agitação do Efluente 1

Nº Ensaio	Reforço (mgC)			R (%) 1			R (%) 2		
	TC	IC	TOC	TOC	TC	IC	TOC	TC	IC
1	0,8	0,5	0,3	79,4	81,9	83,1	83,7	77,9	75,0
2	1,6	0,5	1,1	95,5	91,3	82,9	99,6	91,2	74,4
3	0,8	0,3	0,5	96,0	85,8	65,4	95,8	86,7	68,4
4	1,1	0,5	0,5	86,3	82,8	79,4	92,0	82,6	73,1
5	1,3	0,8	0,5	110,2	91,6	79,2	88,8	84,9	82,3

Espera-se que com um aumento de concentração de TOC e consequente diminuição da diferença de concentrações entre TOC e IC as interferências de IC sejam ultrapassadas.

Os testes apresentados nas Tabelas 3.29 e 3.30 realizaram-se sob agitação. Nestes a concentração de TOC é superior à de IC. Os resultados encontram-se dentro dos limites estabelecidos. Contudo, esperava-se que os valores variassem casualmente entre maiores e menores a 100 % dentro de um intervalo de 10 % e verifica-se uma tendência para os resultados serem inferiores a 100 %, o que sugere a existência de possíveis erros ainda que tão pequenos que permita os valores continuarem no limite estabelecido.

Tabela 3.29 – Testes de Recuperação 1 e 2 do Efluente 1 em concentração superior

Nº Ensaio	Reforço (mgC)			R (%) 1			R (%) 2		
	TC	IC	TOC	TOC	TC	IC	TOC	TC	IC
1	1,2	0,5	0,7	97,7	97,7	97,8	94,4	91,5	96,7
2	1,9	0,5	1,3	95,0	95,3	96,0	96,9	93,2	98,3
3	3,2	0,5	2,7	96,5	96,4	95,6	95,8	97,9	95,4
4	1,6	0,3	1,3	94,8	94,6	93,4	98,9	91,6	100,4
5	2,4	1,1	1,3	101,2	99,0	96,4	92,5	96,7	89,2

Tabela 3.30 – Testes de Recuperação 3, 4 e 5 do Efluente 1 em concentração superior

Nº Ensaio	Reforço (mgC)			R (%) 3			R (%) 4			R (%) 5		
	TC	IC	TOC	TOC	TC	IC	TOC	TC	IC	TOC	TC	IC
1	1,2	0,5	0,7	91,9	94,0	96,5	94,0	92,8	91,4	90,8	91,2	90,1
2	1,9	0,5	1,3	91,2	93,1	98,0	96,5	95,0	91,0	95,6	97,3	101,5
3	3,2	0,5	2,7	93,8	95,0	101,5	98,0	97,9	97,5	98,0	98,0	97,9
4	1,6	0,3	1,3	92,7	92,7	92,6	93,0	92,8	91,8	94,1	93,9	93,0
5	2,4	1,1	1,3	97,5	98,3	99,3	95,1	95,9	96,9	90,4	94,4	99,4

De modo a que verificação dos efeitos de matriz seja mais realista, adicionou-se padrão em concentrações semelhantes às da amostra.

Efluente 1 com acidificação

No estudo de acidificação demonstrou-se com padrão que é possível quantificar corretamente a concentração de TOC por meio de uma acidificação prévia a pH entre 4,5 e 5. No entanto, é necessário também demonstrar por meio de ensaios de recuperação onde são considerados os efeitos de matriz que é possível quantificar corretamente a concentração de TOC nas amostras de Efluente 1. Para tal, após a preparação da amostra reforçada realizou-se a acidificação com ácido fosfórico 2,5 %.

Nos resultados apresentados nas tabelas 3.31 e 3.32 só interessa a recuperação de TOC, pois tal como esperado, parte do IC é eliminado durante a acidificação não sendo possível a sua

recuperação. O valor de TC também não é recuperado por este corresponde à soma de TOC e IC, eliminando-se parte de uma das suas parcelas não é possível a sua recuperação. Portanto, os testes de recuperação mostram que é possível quantificar a concentração de TOC nas amostras de Efluente 1, acidificadas no intervalo de pH entre 4,5 e 5.

Tabela 3.31 – Testes de Recuperação 1, 2 e 3 do Efluente 1 com acidificação

Nº Ensaio	Reforço (mgC)			R (%) 1			R (%) 2			R (%) 3		
	TC	IC	TOC	TOC	TC*	IC*	TOC	TC*	IC*	TOC	TC*	IC*
1	0,6	0,5	0,1	102,5			97,3			96,9		
2	0,7	0,5	0,1	99,8			103,0			104,5		
3	0,4	0,2	0,1	98,9			107,7			101,3		
4	1,2	1,1	0,1	98,5			92,2			97,8		
5	0,8	0,5	0,3	98,8			105,7			95,2		

* Estes resultados não foram determinados atendendo a que se procedeu à acidificação.

Tabela 3.32 – Testes de Recuperação 4, 5 e 6 do Efluente 1 com acidificação

Nº Ensaio	Reforço (mgC)			R (%) 4			R (%) 5			R (%) 6		
	TC	IC	TOC	TOC	TC*	IC*	TOC	TC*	IC*	TOC	TC*	IC*
1	0,6	0,5	0,1	99,8			95,1			94,5		
2	0,7	0,5	0,1	102,4			97,6			98,9		
3	0,4	0,3	0,1	102,7			99,6			99,4		
4	1,2	1,3	0,1	101,6			102,7			99,3		
5	0,8	0,5	0,3	100,7			98,0			104,7		

* Estes resultados não foram determinados atendendo a que se procedeu à acidificação.

Efluente 2

Nas tabelas 3.33 e 3.34 encontram-se os resultados dos 6 testes de recuperação realizados sob agitação ao Efluente 2. Nestas pode verificar-se que as recuperações de TOC, TC e IC cumprem o critério de aceitação.

Tabela 3.33 – Testes de Recuperação 1, 2 e 3 do Efluente 2

Nº Ensaio	Reforço (mgC)			R (%) 1			R (%) 2			R (%) 3		
	TC	IC	TOC	TOC	TC	IC	TOC	TC	IC	TOC	TC	IC
1	1,5	0,7	0,8	96,1	94,5	97,5	97,2	98,7	95,9	96,8	101,7	92,8
2	2,7	0,3	2,4	97,5	95,9	97,7	100,2	99,8	100,3	99,7	94,4	100,2
3	3,1	0,7	2,4	94,8	94,0	95,0	99,7	98,5	100,1	101,9	101,0	102,1
4	3,7	1,3	2,4	94,7	92,3	96,1	95,3	94,5	95,8	100,3	100,7	100,1
5	4,4	0,7	3,7	97,6	97,0	97,7	99,1	96,3	99,6	99,4	97,9	99,6

Tabela 3.34 – Testes de Recuperação 4, 5 e 6 do Efluente 2

Nº Ensaio	Reforço (mgC)			R (%) 4			R (%) 5			R (%) 6		
	TC	IC	TOC	TOC	TC	IC	TOC	TC	IC	TOC	TC	IC
1	2,1	0,3	1,9	94,7	94,4	92,1	103,8	102,9	96,8	96,8	96,8	96,7
2	2,4	0,5	1,9	93,3	93,7	94,9	100,9	99,8	95,9	93,1	93,5	94,8
3	3,2	1,3	1,9	92,2	94,8	98,3	94,2	96,7	100,3	92,0	94,9	98,8
4	0,8	0,5	0,3	104,9	99,3	96,4	107,1	100,3	96,9	100,4	99,1	98,4
5	3,7	0,5	3,2	94,7	94,7	94,7	99,7	99,0	94,9	96,6	96,1	93,3

Pasta 1

Na Pasta 1 realizaram-se testes de recuperação onde o reforço tem uma concentração semelhante à média geralmente encontrada nesta amostra. Na Tabela 3.36 pode verificar-se que a recuperação cumpre o critério de aceitação.

Tabela 3.35 – Testes de Recuperação da Pasta 1

Nº Testes	Reforço (mgC)			R (%)		
	TC	IC	TOC	TOC	TC	IC
1	49,3	2,7	46,7	101,9	101,4	91,6
2	49,3	2,7	46,7	99,3	99,0	93,4
3	49,3	2,7	46,7	104,1	103,7	97,5
4	49,3	2,7	46,7	105,4	104,9	95,8
5	49,3	2,7	46,7	104,8	104,2	93,5
6	49,3	2,7	46,7	97,5	97,2	90,7

Importa referir que estes resultados foram obtidos recorrendo a várias repetições até ser obtido um CV inferior a 2 %, pois a concentração da amostra mais o reforço chegaram a concentrações na ordem 14.000 mgC/L, a sua análise só foi possível por meio de diluições com fatores elevados (1:20).

Pasta 2

Na Pasta 2 realizaram-se testes de recuperação onde o reforço tem uma concentração semelhante à média geralmente encontrada nesta amostra. Na Tabela 3.34 pode verificar-se que a recuperação cumpre o critério de aceitação.

Tabela 3.36 – Testes de Recuperação da Pasta 2

Nº Testes	Reforço (mgC)			R (%)		
	TC	IC	TOC	TOC	TC	IC
1	18,0	1,3	16,7	103,7	102,9	92,8
2	18,0	1,3	16,7	98,5	98,1	92,7
3	18,0	1,3	16,7	104,8	103,8	92,4
4	18,0	1,3	16,7	103,6	102,6	90,4
5	18,0	1,3	16,7	100,3	99,6	90,3
6	18,0	1,3	16,7	106,1	105,2	93,6

Verificou-se no decorrer dos testes da Pasta 2 e especialmente na Pasta 1, que o equipamento demora muito tempo para recuperar um sinal de resposta zero. Sempre que são analisadas amostras com este nível de concentrações, para tal ser conseguido, é necessária a regeneração dos catalisadores de TC e IC bem como uma lavagem prolongada. Pelo que, se recomenda que estas amostras sejam analisadas em último lugar.

3.3.6. Robustez

Na avaliação da robustez, estudou-se a eficácia do amostrador automático na realizar diluições, as condições de lavagem dos *vials* e o estado do catalisador de TC.

Na tabela 3.37 encontram-se as concentrações obtidas (X obtida) de um padrão de IC com 50 e 250 mgC/L, preparados através de uma diluição manual e uma diluição no amostrador automático (ASI) a partir de uma solução de 500 mgC/L, a determinação realizou-se com curvas de calibração de IC de 50-500 mgC/L onde as várias soluções padrão foram preparadas através de diluições manuais e automáticas da mesma solução mãe. As mesmas condições de diluição avaliaram-se para um padrão de TC de 100 e 500 mgC/L, preparados a partir da solução-mãe de 1000 mgC/L. A concentração deste obteve-se por curvas de calibração de TC de 100-1000 mgC/L com soluções padrão preparadas sendo as várias soluções padrão preparadas através de diluições manuais e automáticas.

Na Tabela 3.38 são apresentados os resultados da avaliação da lavagem dos *vials* com ácido nítrico a 30 % e água ultrapura (ensaio I e J, respetivamente) e da avaliação dos resultados em condições de saturação do catalisador de TC, imediatamente após a troca do catalisador e em condições estáveis do catalisador (ensaio K, L e M, respetivamente).

Apresenta-se na Tabela 3.39 os resultados dos testes de significância. Os resultados não apresentam diferenças significativas se $PG \leq F_{\text{crítico}}$ para um nível de confiança de 95 % e número de graus de liberdade de $n-1$, assim o valor de $F_{\text{crítico}}$ é igual a $F_{(5,5,0,95)} = 5,05$.

Tabela 3.37 – Resultado dos Ensaios de A-H para avaliação da Robustez

Ensaios	A	B	C	D	E	F	G	H
X do ponto (mgC/L)	250	250	500	500	50	50	100	100
Diluição	1:2 manual	1:2 ASI	1:2 manual	1:2 ASI	1:10 manual	1:10 ASI	1:10 manual	1:10 ASI
Curva de calibração	IC 50-500	IC 50-500	TC 100-1000	TC 100-1000	IC 50-500	IC 50-500	TC 100-1000	TC 100-1000
X obtida (mgC/L)	247,77	251,02	487,90	494,62	54,45	54,38	104,78	106,28
	248,54	249,65	495,52	489,24	54,70	54,67	105,69	107,08
	247,94	247,02	490,59	489,92	54,33	54,23	105,22	106,81
	246,43	248,16	491,71	493,28	54,95	53,88	104,40	105,43
	250,52	252,03	486,56	494,62	54,70	54,52	105,40	106,10
	249,48	251,59	490,14	499,10	54,08	54,90	105,20	106,01
Média (mgC/L)	248,45	249,91	490,40	493,46	54,53	54,43	105,12	106,28
S² ((mgC/L)²)	1,693	3,330	8,169	10,811	0,080	0,105	0,179	0,295

Tabela 3.38 – Resultado dos Ensaios de I-M para avaliação da Robustez

Ensaios	I	J	K	L	M
X obtida (mg C/L)	51,08	49,92	51,00	48,74	49,55
	50,84	50,13	51,16	49,85	50,57
	50,61	50,11	51,38	48,95	51,05
	50,61	49,75	51,62	49,31	50,24
	50,35	49,97	51,45	50,19	50,69
	50,65	50,06	51,14	48,93	51,12
Média (mgC/L)	50,69	49,99	51,29	49,33	50,53
S² ((mgC/L)²)	0,052	0,017	0,044	0,279	0,282

Os resultados dos testes de significância indicam, para um nível de confiança de 95 %, a presença de variâncias (S^2) significativas na realização de ensaios com o catalisador em estado de saturação. Quanto à realização de diluições manuais ou pelo ASI, verifica-se maior variância de resultados quando estas são realizadas pelo ASI, no entanto a diferença não é significativa, pelo que as diluições podem ser realizadas pelo ASI. Ao nível das lavagens dos *vials*, verifica-se que esta pode ser realizada apenas com água ultrapura.

Tendo em conta os resultados obtidos, este método apenas não é robusto em condições de catalisador saturado.

Tabela 3.39 – Resultado do Teste de significância para avaliação da Robustez

PG	Resultado
S_B^2/S_A^2	1,97
S_D^2/S_C^2	1,32
S_F^2/S_E^2	1,31
S_H^2/S_G^2	1,65
S_I^2/S_J^2	3,06
S_M^2/S_K^2	6,42
S_L^2/S_M^2	0,99

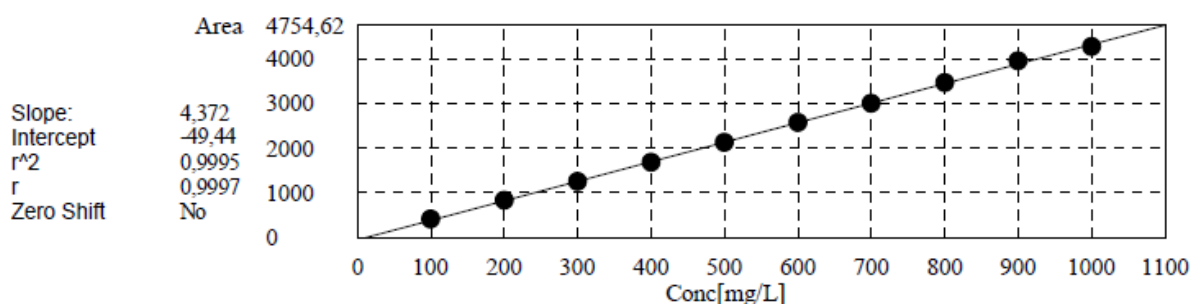
3.3.7. Validação de software

A validação de *software* é realizada sempre que os resultados finais impliquem a realização de cálculos realizados pelo *software* de um equipamento. Assim, realizaram-se em Microsoft Excel os mesmo cálculos que são realizados pelo *software* do TOC-L. Na tabela 3.40 encontra-se o cálculo da área média do padrão de 100 mgC/L, de uma curva de calibração de TC, na gama de trabalho de 100-1000 mgC/L e a respetiva comparação com os dados de *software*.

Tabela 3.40 – Cálculo da média das áreas de um padrão pelo *software* do TOC-L e por Excel

Tabela 3.46 – Cálculo da média das áreas de um padrão pelo software do TOC-L e por Excel																										
Nº	Concentração (mgC/L)	Dil ASI	Dil Manual	Área	Média Área	Dados Software TOC-L																				
1	100	10	1	403,6	407,6	Conc: 100,0mg/L <table><tr><th>No.</th><th>Area</th><th>Inj. Vol.</th><th>Aut. Dil.</th><th>Ex.</th></tr><tr><td>1</td><td>403,6</td><td>50uL</td><td>10,00</td><td></td></tr><tr><td>2</td><td>413,7</td><td>50uL</td><td>10,00</td><td></td></tr><tr><td>3</td><td>405,6</td><td>50uL</td><td>10,00</td><td></td></tr></table> Acid Add. 0,000% Mean Area 407,6	No.	Area	Inj. Vol.	Aut. Dil.	Ex.	1	403,6	50uL	10,00		2	413,7	50uL	10,00		3	405,6	50uL	10,00	
No.		Area	Inj. Vol.	Aut. Dil.		Ex.																				
1		403,6	50uL	10,00																						
2	413,7	50uL	10,00																							
3	405,6	50uL	10,00																							
2	10	1	413,7																							
3	10	1	405,6																							

Nas Figuras 3.8 e 3.9 apresenta-se a representação gráfica de uma curva de calibração de TC 100-1000 mgC/L, bem como o declive (*slope*), a ordenada na origem (*intercep*) e o respetivo coeficiente de determinação (r^2) determinados pelo *software* do TOC-L e pelo Excel. No Apêndice 6 encontra-se a validação de todos os pontos da curva de calibração representada.

Figura 3.8 – Curva de calibração realizada pelo *software* TOC-L

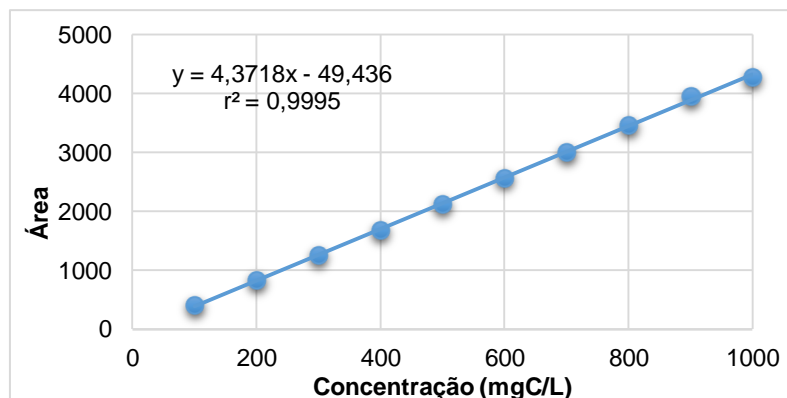


Figura 3.9 – Curva de calibração realizada em Excel

O *software* considera-se validado.

3.4. Incerteza da Medição

3.4.1. Estimativa da Incerteza da Medição

A incerteza da medição associada ao método analítico de determinação de carbono orgânico total é estimada pelos dados de validação do método e segue uma abordagem “passo a passo” para as restantes fontes de incerteza que não estão englobadas na validação.

3.4.1.1. Especificação da Mensuranda

A mensuranda neste método é a concentração de TOC, obtido pelo método da diferença, que subtrai à concentração de TC e a de IC. Estas concentrações são determinadas pelos respectivos coeficientes da reta de regressão linear.

$$x = \frac{y-b}{a} \times d_a \times d_m \quad \text{Eq. 3.1}$$

sendo,

x a concentração de TC ou IC, em mgC/L;

y a resposta do equipamento (área do pico);

a a ordenada na origem;

b o declive;

d_a – fator da diluição realizada automaticamente pelo equipamento (utilizado se necessário);

d_m – fator da diluição realizada manualmente pelo operador (utilizado se necessário).

Na Figura 3.10 encontra-se esquematizado o procedimento para determinação de TOC.

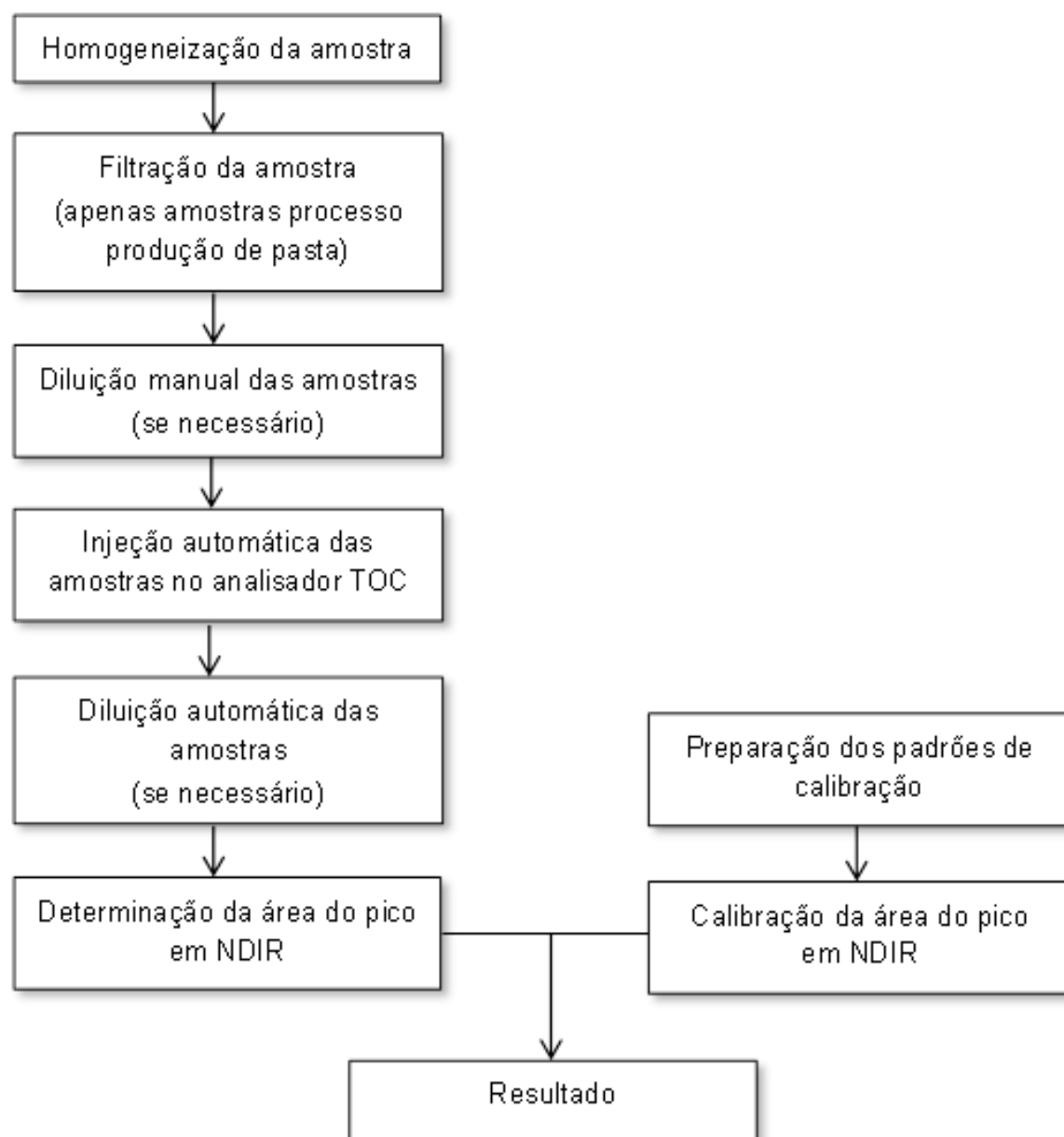


Figura 3.10 – Esquematização do procedimento de determinação de TOC

Em cada gama avaliaram-se três níveis de concentração, para efeitos de estimativa da incerteza será considerado o pior dos cenários de cada gama, os 80 % do valor máximo de concentração. Na Tabela 3.41 apresentam-se os resultados a incerteza associada à precisão no nível de concentração acima referido.

Tabela 3.41 – Incerteza associada à precisão

		$u_{\text{precisão}}$
Gama TC (mgC/L)	10-100	0,978
	30-300	3,649
	100-1000	12,409
Gama IC (mgC/L)	20-200	1,524
	50-500	4,476

Incerteza associada à veracidade

A avaliação da incerteza associada à veracidade do método de TOC realizou-se através de testes de recuperação. Por motivos de confidencialidade todos os valores de concentração utilizados nos cálculos da recuperação foram normalizados.

- ***Efluente 1 acidificado***

A Tabela 3.42 apresenta a incerteza associada à veracidade do Efluente 1 acidificado, nesta consta também o número do ensaio, a percentagem de recuperação e a respetiva incerteza associada, as concentrações obtidas na amostra (C_2) e na amostra reforçada (C_1), os desvios padrão associados a cada concentração.

Neste cálculo selecionaram-se os testes de recuperação em que as concentrações do reforço são semelhantes à concentração que a amostra apresenta regularmente.

Tabela 3.42 – Incerteza associada à veracidade do Efluente 1 acidificado

		Reforço (C_3) (mgC):						TOC	0,1	IC	0,5	TC	0,7
		Concentração obtida (mgC) e desvio padrão (mgC)						R (%)			u_R		
Nº		TOC	S	TC*	S*	IC*	S*	TOC	TC*	IC*	TOC	TC*	IC*
1	C_2	0,1	0,0					99,8			0,08		
	C_1	0,3	0,1										
2	C_2	0,1	0,0					103,0			0,04		
	C_1	0,3	0,1										
3	C_2	0,1	0,1					104,5			0,10		
	C_1	0,3	0,1										
4	C_2	0,1	0,0					102,4			0,06		
	C_1	0,3	0,1										
5	C_2	0,1	0,1					97,6			0,09		
	C_1	0,3	0,1										
6	C_2	0,1	0,1					98,9			0,09		
	C_1	0,3	0,1										

* Estes resultados não foram determinados atendendo a que se procedeu à acidificação.

- **Efluente 2**

À semelhança do Efluente 1 acidificando, no Efluente 2 os testes de recuperação seleccionaram-se de acordo com as concentrações que a amostra apresenta regularmente.

Na Tabela 3.43 encontram-se os dados utilizados na determinação da incerteza associada à recuperação deste efluente.

Tabela 3.43 – Incerteza associada à veracidade do Efluente 2

		Reforço 1, 2 e 3 (C ₃) (mgC):						TOC	2,4	IC	0,7	TC	3,1
		Reforço 4, 5 e 6 (C ₃) (mgC):						TOC	1,9	IC	0,5	TC	2,4
		Concentração obtida (mgC) e desvio padrão (mgC)						R (%)			u _R		
Nº		TOC	S	TC	S	IC	S	TOC	TC	IC	TOC	TC	IC
1	C ₂	2,1	0,1	3,1	0,1	1,0	0,0	95,0	94,8	94,0	0,11	0,11	0,04
	C ₁	4,4	0,2	6,0	0,2	1,6	0,01						
2	C ₂	1,6	0,2	2,5	0,1	0,9	0,0	100,1	99,7	98,5	0,24	0,14	0,16
	C ₁	4,0	0,3	5,5	0,2	1,5	0,2						
3	C ₂	1,7	0,2	2,3	0,1	0,7	0,2	102,1	101,9	101,0	0,20	0,19	0,06
	C ₁	4,1	0,3	5,5	0,3	1,3	0,1						
4	C ₂	1,7	0,1	2,5	0,1	0,8	0,0	93,3	93,7	94,9	0,02	0,02	0,02
	C ₁	3,4	0,0	4,7	0,0	1,3	0,0						
5	C ₂	1,9	0,1	2,9	0,1	1,0	0,0	100,9	99,8	95,9	0,45	0,44	0,05
	C ₁	3,8	0,6	5,3	0,6	1,5	0,1						
6	C ₂	1,6	0,2	2,6	0,2	1,0	0,1	93,1	93,5	94,8	0,10	0,09	0,05
	C ₁	3,3	0,2	4,8	0,1	1,5	0,1						

- **Pasta 1**

A Tabela 3.44 apresenta a incerteza associada à veracidade da Pasta 1, nesta consta o número do teste de recuperação, a percentagem de recuperação e a respetiva incerteza associada bem como as concentrações C₂ e C₁ e os desvios padrão associados a cada concentração utilizados para o cálculo da incerteza associada à veracidade da Pasta 1. Como os testes de recuperação das Pastas se realizaram com concentrações de reforço constantes e próximas às que as amostras apresentam regularmente consideraram-se todos os testes realizados para o cálculo da incerteza.

Tabela 3.44 – Incerteza associada à veracidade da Pasta 1

		Reforço (C ₃) (mgC):						TOC	46,7	IC	2,7	TC	49,3
		Concentração obtida (mgC) e desvio padrão (mgC)						R (%)			u _R		
Nº		TOC	S	TC	S	IC	S	TOC	TC	IC	TOC	TC	IC
1	C ₂	46,1	3,2	48,9	3,2	2,8	0,1	101,9	101,4	91,6	1,06	1,05	0,08
	C ₁	93,6	1,5	98,9	1,5	5,2	0,1						
2	C ₂	42,8	0,5	45,5	0,2	2,7	0,4	99,3	99,0	93,4	4,67	4,59	0,77
	C ₁	89,1	6,7	94,4	6,6	5,2	1,2						
3	C ₂	32,4	0,6	34,5	0,6	2,1	0,0	104,1	103,7	97,5	4,50	4,47	0,34
	C ₁	81,0	6,1	85,7	6,1	4,7	0,5						
4	C ₂	42,7	1,1	45,3	1,1	2,6	0,1	105,4	104,9	95,8	0,91	0,58	0,64
	C ₁	91,9	1,2	97,1	0,8	5,1	0,9						
5	C ₂	40,0	3,5	38,8	3,4	2,5	0,6	97,5	97,2	90,7	0,39	0,08	0,36
	C ₁	88,9	0,6	86,7	0,1	4,9	0,6						

- Pasta 2**

A Tabela 3.45 apresenta a incerteza associada à veracidade da Pasta 2. A incerteza nesta amostra foi estimada segundo o mesmo procedimento da Pasta 1.

Tabela 3.45 – Incerteza associada à veracidade da Pasta 2

		Reforço (C ₃) (mgC):						TOC	16,7	IC	1,3	TC	18,0
		Concentração obtida (mgC) e o desvio padrão (mgC)						R (%)			u _R		
Nº		TOC	S	TC	S	IC	S	TOC	TC	IC	TOC	TC	IC
1	C ₂	14,4	0,2	15,3	0,2	0,9	0,0	103,7	102,9	92,8	0,62	0,61	0,09
	C ₁	31,6	0,8	33,8	0,8	2,2	0,1						
2	C ₂	13,4	0,2	14,5	0,2	1,1	0,2	98,5	98,1	92,7	0,53	0,49	0,18
	C ₁	29,8	0,8	32,1	0,7	2,3	0,3						
3	C ₂	9,1	0,6	9,9	0,6	0,8	0,0	104,8	103,8	92,4	4,53	4,48	0,32
	C ₁	26,6	6,1	26,5	6,1	2,0	0,5						
4	C ₂	11,5	3,1	12,6	3,1	1,0	0,3	100,3	99,6	90,3	0,04	0,04	0,03
	C ₁	28,3	0,0	30,5	0,0	2,2	0,0						
5	C ₂	14,1	0,7	15,2	0,7	1,1	0,0	106,1	105,2	93,6	1,11	1,07	0,24
	C ₁	31,8	1,5	34,1	1,4	2,4	0,4						

Determinadas as incertezas associadas à veracidade para cada matriz analisada avaliou-se a significância dos erros sistemáticos através de um teste de significância, utilizando em cada matriz o

valor mais elevado de incerteza (a negrito) e a respetiva recuperação. Os valores obtidos no teste de significância descrito na equação 1.56 são comparados com o valor $t_{\text{crítico}}$ 2 para um nível de confiança de 95%. Os valores de t encontram-se na tabela 3.45.

Tabela 3.46 – Teste de significância de erros sistemáticos

	TOC	TC	IC
Efluente 1 acidificado	0,014	*	*
Efluente 2	0,019	0,005	0,093
Pasta 1	0,001	0,002	0,086
Pasta 2	0,011	0,009	0,236

* Estes resultados não foram determinados atendendo a que se procedeu à acidificação.

Sendo $t \leq t_{\text{crítico}}$, a recuperação do método, não é significativamente diferente de 1 (ou em percentagem, diferente de 100 %), pelo que não se realiza nenhuma correção aos resultados dos ensaios em termos de *bias*. Como a R não é significativamente diferente de 2, considera-se R é igual a 1 e a incerteza padrão é equivalente à incerteza padrão relativa, u_R igual a u_R' .

Incerteza associada à interpolação da curva de calibração

A avaliação da incerteza associada à interpolação da curva de calibração realizou-se em cada gama de trabalho através da equação 1.58. Sabendo que os extremos de uma curva de calibração são as situações mais desfavoráveis pela propagação de erros, pelo que na prática são evitados. O centro da curva tem uma propagação tendencialmente menor. Se forem representados os valores máximos dos erros em cada ponto da curva de calibração espera-se observar duas hipérboles ao longo da curva de calibração.

Selecionaram-se três pontos em cada gama de trabalho para ser avaliada a incerteza, situando-se estes no centro e próximo aos extremos das gamas, ou seja, as concentrações a 20, 50 e 80 % do valor máximo de cada gama.

O cálculo da incerteza realizou-se com um conjunto de dados recolhidos, em triplicado, ao longo do período de estudo, a partir das curvas de calibração apresentadas no ponto 3.2.2 Linearidade e Sensibilidade.

A Tabela 3.47 apresenta os resultados da incerteza associada a cada curva de calibração nos três pontos estudados. Analisados os resultados, verifica-se o efeito de hipérbole pois a incerteza menor em cada gama corresponde ao centro da curva. Analisando o ponto de 20 % das três curvas de TC verifica-se que a incerteza aumenta com a concentração, tal também se verifica nas curvas de IC e nos restantes pontos de concentração.

Tabela 3.47 – Incerteza associada à interpolação da curva de calibração

Gama de trabalho (mgC/L)	TC 10-100	TC 30-300	TC 100-1000	IC 20-200	IC 50-500
20 %	0,26	1,06	5,77	0,63	2,51
50 %	0,24	0,97	5,20	0,57	1,65
80 %	0,27	1,12	5,96	0,65	2,83

Incerteza associada à concentração de cada padrão

A incerteza associada à concentração de cada padrão engloba quatro componentes; a incerteza associada à pesagem, à medição volume, à pureza dos reagentes e à massa molar dos mesmos, como descrito na equação 1.60.

- ***Incerteza associada à pesagem dos padrões***

A incerteza associada à pesagem dos padrões é avaliada com base na equação 1.61. O erro máximo admissível (EMA) é determinado pelo laboratório, para uma massa de controlo de 99,9988 g tem um valor de 0,0004 g. O resultado da incerteza padrão associada à pesagem encontra-se na Tabela 3.48.

Tabela 3.48 – Incerteza associada à pesagem de cada padrão

	Massa (g)	EMA (g)	u_m (g)	u_m/massa
KC ₈ H ₅ O ₄	2,125	0,0004	0,00033	0,000154
Na ₂ CO ₃	2,206	0,0004	0,00033	0,000148
NaHCO ₃	1,7485	0,0004	0,00033	0,000187

- ***Incerteza associada à pureza de cada padrão***

As incertezas associadas à pureza do padrão de TC (KC₈H₅O₄) e aos dois padrões de IC (Na₂CO₃ e NaHCO₃) são estimadas assumindo uma distribuição retangular com base na equação 1.62. O resultado da incerteza padrão associada à pureza encontra-se na Tabela 3.49.

Tabela 3.49 – Incerteza associada à pureza de cada padrão

	Pureza (%)	u_{pureza} (%)	$u_{\text{pureza}}/\text{pureza}$
KC ₈ H ₅ O ₄	0,999	5,77E-04	5,78E-04
Na ₂ CO ₃	0,995	2,89E-03	2,90E-03
NaHCO ₃	0,99	5,77E-03	5,83E-03

- ***Incerteza associada à medição de volume***

A incerteza associada à medição de volumes é avaliada com base na equação 1.63. Esta incerteza aplica-se à solução mãe de TC de 1000 mgC/L e de IC de 500 mgC/L preparadas em

balões volumétricos de 1000 ± 40 mL a 20°C . O resultado da incerteza padrão associada à medição destes volumes encontra-se na Tabela 3.50.

Tabela 3.50 – Incerteza associada à medição de volume

Material volumétrico	Volume (mL)	Tolerância (mL)	u_v^{Calib} (mL)	$u_v^{\text{calib}} / \text{Volume}$
Balão	1000	0,4	0,2309	0,000231

- Incerteza associada à massa molar de cada padrão**

As incertezas associadas ao padrão de TC ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$) e aos dois padrões de IC (Na_2CO_3 e NaHCO_3) são estimadas assumindo uma distribuição retangular com base na equação 1.64 utilizando as incertezas associadas à massa molecular de cada átomo e o número de átomos presentes em cada composto, o que se traduz nas seguintes equações:

$$u_{MM(\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4)} = \sqrt{(8 \times u_{MMC})^2 + (5 \times u_{MMH})^2 + (u_{MMK})^2 + (4 \times u_{MMO})^2} \quad \text{Eq. 3.2}$$

$$u_{MM(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \sqrt{(2 \times u_{MMNa})^2 + (u_{MMC})^2 + (3 \times u_{MMO})^2} \quad \text{Eq. 3.3}$$

$$u_{MM(\text{NaHCO}_3)} = \sqrt{(u_{MMNa})^2 + (u_{MMH})^2 + (u_{MMC})^2 + (3 \times u_{MMO})^2} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Os resultados da incerteza padrão associada à massa molar de cada padrão encontram-se nas Tabelas 3.51 e 3.52.

Tabela 3.51 – Dados do cálculo da incerteza padrão de cada átomo

Átomo	MM (g/mol)	u_{MM} (tabela IUPAC) (g/mol)	u_{MM} padrão (g/mol)
C	12,0107	0,0008	0,00046
H	1,00794	0,00007	0,00004
K	39,0983	0,0001	0,00006
O	15,9994	0,0003	0,00017
Na	22,98976928	0,00000002	0,00000001
H	1,00794	0,00007	0,00004

Tabela 3.52 – Incerteza padrão de cada padrão

	MM (g/mol)	u_{MM} (g/mol)	u_{MM} / MM
$\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$	204,22	0,004	1,84E-05
Na_2CO_3	105,988	0,0007	6,56E-06
NaHCO_3	84,007	0,0007	8,29E-06

Portanto, a incerteza das soluções padrão mãe de TC de 1000 mgC/L e IC de 500 mgC/L está apresentada na Tabela 3.53. A incerteza da concentração do padrão de IC corresponde soma da

incerteza da concentração de Na_2CO_3 e NaHCO_3 .

Tabela 3.53 – Incerteza padrão associada à concentração dos padrões

Padrão	Compostos	C_p (mgC/L)	u_m / massa	u_{pureza} / pureza	u_v / Volume	u_{MM}/MM	u_{Cp}	u_{Cp}/C_p
TC	$\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$	1000	1,54E-04	5,77E-04	2,31E-04	1,84E-05	0,6408	6,41E-04
IC	Na_2CO_3	250	1,48E-04	2,89E-03	2,31E-04	6,56E-06	2,1702	4,34E-03
	NaHCO_3	250	1,87E-04	5,77E-03		8,29E-06		

Incerteza associada à diluição de uma solução

A incerteza associada à diluição de uma solução é avaliada com base na equação 1.65. Esta incerteza aplica-se à solução de TC de 300 e 100 mgC/L e à de IC de 200 mgC/L, as quais se designam por 1, 2 e 3, respetivamente. A estimativa da incerteza associada à diluição implica o cálculo de incertezas associadas ao volume inicial e final da solução diluída, para tal recorreu-se novamente à equação 1.63, os resultados encontra-se na Tabela 3.54.

Tabela 3.54 – Incerteza associada ao volume inicial e final das soluções diluídas

Solução	Material volumétrico	Volume (mL)	Tolerância (mL)	u_v	u_v / Volume
1	Balão	500	0,25	0,1443	2,89E-04
2, 3	Balão	250	0,15	0,0866	3,46E-04
1	Pipeta	100	0,08	0,0462	4,62E-04
1, 3	Pipeta	50	0,05	0,0289	5,77E-04
2	Pipeta	25	0,03	0,0173	6,93E-04

A estimativa da incerteza associada à diluição dos padrões encontra-se na Tabela 3.55.

Tabela 3.55 – Incerteza associada à concentração dos padrões

Solução	C_{final} (mgC/L)	$u_{C_{\text{final}}}$ (mgC/L)	$u_{C_{\text{final}}} / C_{\text{final}}$
1	300	0,376373	1,25E-03
2	100	0,10053	1,01E-03
3	200	0,878473	4,39E-03

3.4.1.4. Incerteza Combinada

A estimativa da incerteza combinada realiza-se seguindo a Lei da Propagação das Incertezas, pelo que esta é dada pela equação 3.5.

$$u_c(y) = y \times \sqrt{(u_{\text{curva}})^2 + (u_{\text{precisão}})^2 + (u_R)^2 + \left(\frac{u_{Cp}}{C_p}\right)^2 + \left(\frac{u_{C_{\text{final}}}}{C_{\text{final}}}\right)^2} \quad \text{Eq. 3.5}$$

Importa observar que nem todos os componentes darão uma contribuição significativa à incerteza combinada, pelo que no cálculo final devem constar apenas as incertezas que tenham um contributo superior a 1/5 da fonte de incerteza mais elevada (IUPAC, 2007). Assim, realizou-se uma estimativa preliminar da contribuição de cada componente eliminando os componentes que não são significativos. A Figura 3.12 ilustra o peso de cada incerteza padrão.

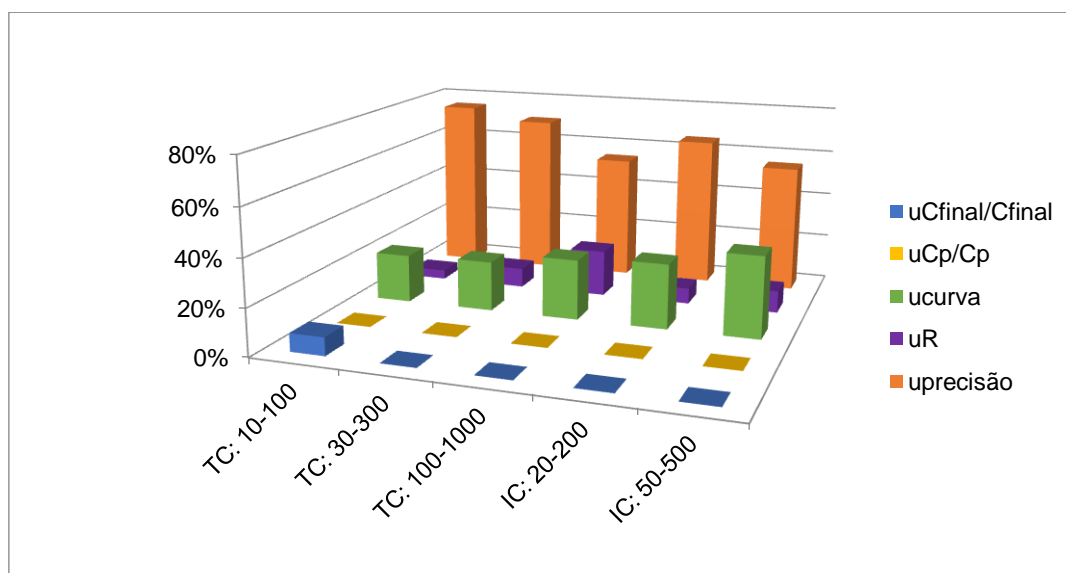


Figura 3.12 – Representação gráfica da contribuição das incertezas padrão

Na Figura 3.12, verifica-se que os componentes que dão um contributo significativo são a incerteza associada à precisão, à interpolação da curva de calibração em todas as gamas de trabalho. A incerteza associada à veracidade só é significativa para as amostras determinadas pela gama de TC de 100-1000 mgC/L. Assim, estas serão as consideradas no cálculo da incerteza combinada. Os componentes considerados são termos aditivos pelo que a equação da estimativa da incerteza combinada é simplificada para a equação 3.6. Sendo uma determinação de TOC realizada através das determinações de TC e IC, a incerteza combinada de TOC combina as fontes de incerteza significativas associadas às determinações de TC e IC

$$u_c(TOC) = \sqrt{(u_{curva})^2_{TC} + (u_{precisão})^2_{TC} + (u_R)^2_{TC} + (u_{curva})^2_{IC} + (u_{precisão})^2_{IC} + (u_R)^2_{IC}} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Na equação 3.6 os termos relativos à veracidade, u_R , só são aplicados na gama de trabalho de TC de 100-1000 mgC/L. O facto deste componente da incerteza ser significativo nesta gama de trabalho reflete a dificuldade do equipamento perante estas determinações, pois este foi avaliado pelas recuperações das amostras quantificadas nesta gama (Pasta 1 e 2), tal como referido no ponto 3.3.5 Veracidade e Seletividade. A incerteza combinada e incerteza combinada relativa são apresentadas na Tabela 3.56.

Tabela 3.56 – Incerteza combinada (u_c) e incerteza combinada relativa (u_c') por gama de trabalho

Gama de trabalho (mgC/L)	TC 10-100	TC 30-300	TC 100-1000	IC 20-200	IC 50-500
u_c	1,1	3,8	15	1,7	5,3
u_c'	1,4	1,6	1,9	1,1	1,4

Incerteza Expandida

A maioria das incertezas de métodos analíticos é apresentada na forma de incerteza expandida, U . O laboratório definiu que a esta fosse estimada para um nível de confiança de 95 %, ou seja, com um fator de expansão, $k=2$. Na Tabela 3.57 apresenta-se a estimativa da incerteza expandida para o método de TOC.

Tabela 3.57 – Incerteza Expandida absoluta (U) e relativa (U')

Gama de Trabalho (mgC/L)	TC 10-100	TC 30-300	TC 100-1000	IC 20-200	IC 50-500
U	2,0	7,6	29,0	3,3	10,6
U' (%)	2,5	3,2	3,6	2,1	2,7

3.5. Avaliação Económica

3.5.1. Plano de Investimento

O plano de investimento contempla o investimento fixo e o capital circulante, sendo o capital investido totalmente próprio.

O investimento fixo contém o investimento corpóreo e o incorpóreo. O corpóreo engloba todos os bens tangíveis, como o Analisador TOC-L, o amostrador automático e acessórios, o *kit* para partículas em suspensão, o agitador magnético e as barras de aditação e o computador, e o incorpóreo engloba os bens não tangíveis, neste caso considerou-se uma provisão para imprevistos de 10 % da soma dos custos diretos e indiretos. O cálculo do investimento fixo teve como base o orçamento realizado pelo fornecedor do equipamento TOC-L.

O capital circulante engloba o total de recursos disponíveis a curto prazo, nomeadamente reservas de reagentes e padrões, catalisador de TC, tubo de combustão, gás de arraste e um Fundo Maneio. O Fundo Maneio é uma margem de segurança para evitar ruturas, deve satisfazer os gastos a curto prazo, estimaram-se os custos de análises de TOC realizadas durante um mês, para este cálculo (Reis, 2015).

Nas Tabelas 3.58 e 3.59 apresentam-se os cálculos do Fundo Maneio e do investimento total.

Tabela 3.58 – Fundo Maneio

Fundo Maneio	
Custo de análises TOC (1 ano)	19.199 €
Nº Análises (1 ano)	6000
Custo / Análise	3,20 €
Nº Análises (1 mês)	500
Custo / Mês	1.600 €

Tabela 3.59 – Plano de Investimento

Plano de Investimento	
Investimento Corpóreo	Valor
Analizador, modelo TOC-L CSH + ASI + Acessórios ASI	33.825 €
KIT Partículas em suspensão	123 €
Agitador Magnético p/ ASI-L 40 mL	1.845€
Agitadores p/ ASI-L, 40 mL	9.200€
Computador	1.000 €
Total Investimento Corpóreo	45.993 €
Investimento Incorpóreo	
Provisão para imprevistos	1.526 €
Total Investimento Incorpóreo	1.526 €
Total de Investimento Fixo	47.519 €
Capital Circulante	
Reserva de Reagentes e Padrões	207 €
Reserva de Catalisador Tubo de Combustão	627€
Reserva de Gás	56 €
Fundo Maneio	1.600 €
Total Capital Circulante	2.492 €
Investimento Total	50.011 €

3.5.2. Custos

Os custos referem-se ao valor de bens e serviços consumidos na realização das análises de TOC. Estes dividem-se em três parcelas, os diretos, os indiretos e os fixos. Nos diretos incluem-se reagentes e consumíveis, mão-de-obra e custos associados, utilidades, manutenção e os fornecimentos diversos.

O preço dos reagentes e dos consumíveis mante-se constantes no período de estudo (10 anos). Estes juntamente com os encargos salariais e sociais dos colaboradores e os serviços de manutenção do equipamento constituem os principais custos das análises de TOC.

O preço de venda das análises de TOC baseou-se nos custos totais e nos preços de mercado de uma análise de TOC realizada em águas. O estudo de mercado consistiu em reunir preços disponíveis dos laboratórios indicados na Tabela 3.60.

Tabela 3.60 – Preços de Análises de TOC

Laboratório	Preço
INSA, I.P.	20,00 €
Laboratório de Controle de Qualidade de Águas e Águas Residuais	10,00 €
Agência Portuguesa do Ambiente, I.P.	10,00 €
CCDR Alentejo	42,35 €

A capacidade anual de análises de TOC é de 9540, prevendo-se realizar 6000 análises por ano (taxa de ocupação 62,9 %), significam em média 6 horas de trabalho sendo que 2 horas são reservadas a manutenção e análise de padrões de controlo. A estimativa da quantidade de reagentes, padrões, catalisadores de TC, tubos de combustão e gás de arraste necessários para a realização de 6000 análises por ano realizou-se com base na contabilização deste material realizada no decorrer da validação do método de TOC, os resultados e o respetivo custo associado encontram-se na Tabela 3.61. Os preços apresentados nesta tabela mantêm-se constantes no período de estudo (10 anos) de modo a realizar uma estimativa conservadora.

Tabela 3.61 – Reagentes, padrões e consumíveis

Designação	Quantidade	Valor
Tubo de Combustão para TOC	6	811 €
Catalisador (sensibilidade N)	6	1.476 €
Ar reconstituído K Gasin (garrafa)	8	445 €
Hidrogenoftalato de potássio	500 g	55 €
Hidrogenocarbonato de Sódio	500 g	21 €
Carbonato de Sódio	500 g	42 €
Ácido orto-fosfórico 85% p. a EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur	1 L	41 €
Ácido clorídrico fumante 37% p.a. EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur	2 L	49 €

A outra parcela elevada do custo de uma prestação de serviço é o custo com a mão-de-obra. Este estimou-se considerando as horas médias de trabalho para a taxa de ocupação de 62,9 % (6 horas, 5 dias por semana, 52 semanas por ano) de um analista que recebe 5 € por hora, pelo que é pago 23,75 % sobre o vencimento para encargos sociais, 1 % para seguros e 6,83 € por cartão de alimentação, sendo este pago apenas em 11 meses com 22 dias úteis. Os custos com a mão-de-obra são apresentados na Tabela 3.62 para o período de 1 ano, sendo este valor constante ao longo do período de estudo.

Tabela 3.62 – Custos com a mão-de-obra

Designação	Valor
Mão-de-obra	7.800 €
Encargos sociais (23,75%)	1.853 €
Seguro (1%)	78 €
Alimentação	1.653 €

O analisador TOC é um equipamento que exige alguma manutenção, sendo recomendado a troca algumas peças com períodos de 6 meses e 1 ano. Assim, estabelece-se com o fornecedor um contrato de caráter preventivo que inclui uma visita para manutenção preventiva, contemplando os materiais de substituição necessários nesse âmbito.

As utilidades, manutenção e fornecimentos diversos estimaram-se com base no investimento fixo. A experiência revela que as utilidades variam entre 5 a 20 % dos custos de totais, que a manutenção situa-se entre 3 a 10 % do investimento fixo, sendo menor no início da vida da instalação e aumentando à medida que passa o tempo, o fornecimento diverso é uma parcela diretamente relacionada com a manutenção e estima-se como sendo 15 % do custo anual de manutenção (Reis, 2015). Assim, estimaram-se as utilidades como sendo 5 % dos custos totais, a manutenção como 1 % do investimento fixo, devido ao Plano de Serviço de Prevenção do fornecedor prevê-se menor necessidade de manutenção com um aumento de 5 % ao ano e o fornecimento diverso como 15 % data última parcela. As utilidades aqui consideradas referem-se ao consumo de energia elétrica dos equipamentos e água Milli-Q. Na tabela que se segue são apresentados estes valores de custo para os primeiros dois anos e o último do período de estudo.

Tabela 3.63 – Custos de Utilidades e Manutenção

Anos	2017	2018	2026
Utilidades	859 €	859 €	859 €
Manutenção	453 €	483 €	714 €
Fornecimento Diversos	69 €	72€	107 €
Plano de Serviço de Prevenção	587 €	587 €	587 €

Amortizações são as perdas do valor dos bens adquiridos, ou seja, capital necessário para compensar a desvalorização. Os equipamentos amortizaram-se a 10 anos com uma taxa de desconto de 10 % como se pode ver na Tabela 3.64.

Após a contabilização de todos os custos, pode se ser estimado o preço de venda, determinando o custo por análise e adicionando uma margem acima dos custos. Considerando um valor de venda competitivo estabeleceu-se uma margem sobre os custos de modo a no primeiro ano o preço de venda ser de 10 €, valor mínimo praticado pelo mercado. Assim, a margem utilizada é de 212,5 %. Na Tabela 3.65 encontram-se os valores das vendas ao longo do período de estudo.

3.5.3. Conta Exploração

A conta Exploração previsional prevê os resultados líquidos de um período de 10 anos para uma taxa de ocupação de 62,9 % do equipamento, de modo a analisar a viabilidade económica através dos ganhos e dos custos.

De modo a rentabilizar a utilização do equipamento a uma taxa de ocupação de 100 %, considerou-se a realização de *outsourcing*, venda de análise de TOC para o exterior. Na Figura 3.13 representaram-se os resultados líquidos considerando a estimativa de 6000 análises de TOC por ano (TO de 62,9 %), bem como os resultados líquidos da possível realização de *outsourcing*. Na análise de sensibilidade (ver ponto 3.5.5) avaliou-se economicamente o projeto à taxa de ocupação de 100 %.

Na tabela 3.66 encontram-se os resultados da conta exploração.

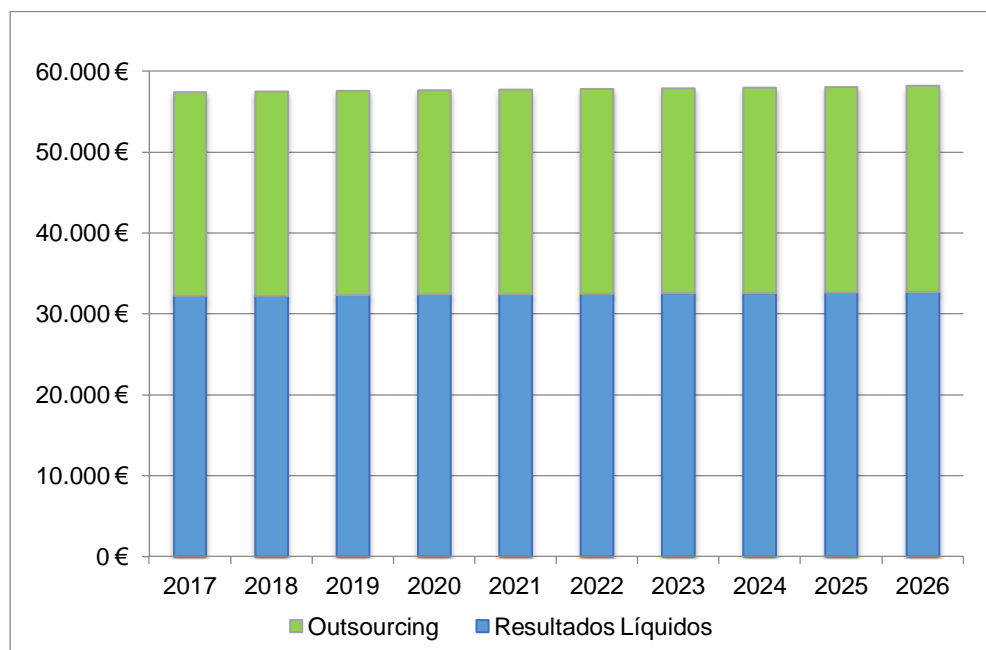


Figura 3.13 – Resultados Líquidos

Tabela 3.64 – Amortizações

Equipamento	TD	Valor Inicial	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	Valor Residual
Analizador TOC-L + ASI + Acessórios ASI	10%	33.825 €	3.383 €	3.383 €	3.383 €	3.383 €	3.383 €	3.383 €	3.383 €	3.383 €	3.383 €	3.383 €	-
KIT Partículas em suspensão	10%	123 €	12 €	12 €	12 €	12 €	12 €	12 €	12 €	12 €	12 €	12 €	-
Aagitador Magnético	10%	1.845 €	185 €	185 €	185 €	185 €	185 €	185 €	185 €	185 €	185 €	185 €	-
Barras de Agitação	10%	408 €	41 €	41 €	41 €	41 €	41 €	41 €	41 €	41 €	41 €	41 €	-
Computador	10%	1.000 €	100 €	100 €	100 €	100 €	100 €	100 €	100 €	100 €	100 €	100 €	-
Provisão para Imprevistos	10%	1.526 €	153 €	153 €	153 €	153 €	153 €	153 €	153 €	153 €	153 €	153 €	-
Capital Circulante		2.492 €	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.492 €
Total		37.201 €	3.720 €	3.720 €	3.720 €	3.720 €	3.720 €	3.720 €	3.720 €	3.720 €	3.720 €	3.720 €	2.492 €

Tabela 3.65 – Vendas de Análises de TOC

Ano	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026
Análises de TOC / ano	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000
Custos / ano	19.200 €	19.226 €	19.254 €	19.287 €	19.313 €	19.345 €	19.379 €	19.415 €	19,452 €	19.491 €
Custo / análise	3,20 €	3,20 €	3,21 €	3,21 €	3,22 €	3,22 €	3,23 €	3,24 €	3,24 €	3,25 €
Margem de Lucro	213%	213%	213%	213%	213%	213%	213%	213%	213%	213%
Preço / análise	10,00 €	10,01 €	10,03 €	10,04 €	10,06 €	10,08 €	10,09 €	10,11 €	10,13 €	10,15 €
Vendas /ano	59.998 €	60.080 €	60.167 €	60.258 €	60.354 €	60.454 €	60.560 €	60.671 €	60.787 €	60.909€

Tabela 3.66 – Conta Exploração

Anos	Tabela 3.66 – Conta Exploração										
	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	
n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. Investimento Total	50.011 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €
2. Valor Residual	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	2.492 €
3. Resultado Líquido (RL)	0 €	32.231 €	32.275 €	32.322 €	32.371 €	32.422 €	32.476 €	32.533 €	32.592 €	32.655 €	32.720 €
4. Amortizações	0 €	3.873 €	3.873 €	3.873 €	3.873 €	3.873 €	3.873 €	3.873 €	3.873 €	3.873 €	3.873 €
5. Custos Financeiros	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €
6. Provisões	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €
7. Cash Flow Exploração = 3+4+5+6	0 €	36.103 €	36.148 €	36.194 €	36.243 €	36.295 €	36.349 €	36.405 €	36.465 €	36.527 €	36.593 €
8. Cash Flow Investimento = 1-2	50.011 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	-2.492 €
9. Cash Flow Líquido = 7-8	-50.011 €	36.103 €	36.148 €	36.194 €	36.243 €	36.295 €	36.349 €	36.405 €	36.465 €	36.527 €	39.085 €
10. Cash Flow Líquido Atualizado	-50.011 €	33.429 €	30.991 €	28.732 €	26.640 €	24.702 €	22.906 €	21.242 €	19.701 €	18.273 €	18.104 €
11. Cash Flow Acumulado	-50.011 €	-16.581 €	14.410 €	43.142 €	69.782 €	94.484 €	117.389 €	138.632 €	158.333 €	176.605 €	194.709 €

3.5.4. Análise de Rentabilidade

A análise de rentabilidade permite verificar se o projeto é economicamente viável, através do retorno de capital investido. A taxa de atualização (TA) ou custo de oportunidade de capital é a taxa utilizada para atualizar os *cash flows*. Esta deve refletir os vários riscos do projeto, pelo que a sua escolha baseou-se na taxa média utilizada na indústria química que se situa entre 6 e 8 %, assim é utilizada uma TA de 8 % (Damodaran, 2016). Na Tabela 3.67 encontram-se os resultados dos indicadores de rentabilidade.

Tabela 3.67 – Indicadores de rentabilidade

VAL	112.697 €
TIR	59,27%
PRC	1 ano, 5 meses e 20 dias

O VAL determina-se pelo somatório dos *cash flows* anuais atualizados à TA, sendo o projeto economicamente viável quando VAL tem um valor positivo, demonstrando que recuperou o investimento inicial e ainda gerou um excedente financeiro. Na tabela acima verifica-se que o VAL é positivo.

A TIR é a taxa máxima até à qual se obtém rentabilidade no projeto, sendo esta superior à TA utilizada o projeto verifica-se se ultrapassou o custo de oportunidade de capital.

Na Figura 3.14 representou-se graficamente o VAL em atualizado numa larga gama de TA verificando assim que a TIR é a taxa máxima à qual o VAL tem valor positivo.

O tempo de recuperação do capital investido é inferior a metade do tempo de estudo pelo que é um tempo, sendo o projeto tanto melhor quanto menor for este período.

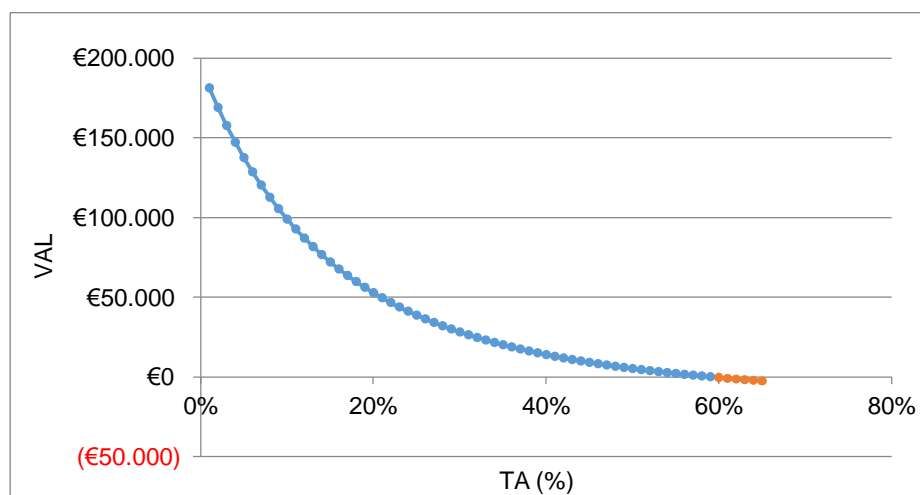


Figura 3.14 – Taxa Interna de Rendibilidade

3.5.5. Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade consiste na alteração das variáveis de maior significância na avaliação económica.

A variabilidade dos custos esta fortemente relacionada com a quantidade de análises de TOC, pois os custos diretos são a maior parcela dos custos e dependem diretamente desta quantidade. O desgaste do equipamento ao longo do tempo exige, normalmente, um aumento de manutenção, no entanto esta é uma parcela pouco significativa perante a totalidade dos custos. Assim, simularam-se taxas de ocupação inferiores e superiores à utilizada para verificar a variação dos indicadores de rentabilidade.

Assim, ajustou-se a margem sobre o custo por análise ajustou-se de modo ao preço de venda por análise continuar a ser 10 € no primeiro ano.

Na Tabela 3.67 pode verificar-se que com uma taxa de ocupação de 23,6 %, que corresponde a 2250 análises de TOC por ano, o projeto ainda seria viável embora com riscos elevados pois a TIR está muito próxima da TA considerada, PRC seria superior à metade do período de estudo considerado. Como seria de esperar verifica-se que com o aumento da TO todos os indicadores de rentabilidade melhoram.

Tabela 3.68 – Análise de Sensibilidade

TO	15,7 %	23,6 %	31,4 %	62,9 %	78,6 %	94,3 %	100,0 %
Margem	6,1 %	59,1 %	89,0 %	212,5 %	261,0 %	295,3 %	320,5 %
VAL	-25.337 €	722 €	20.530 €	112.697 €	159.136 €	202.504 €	222.937 €
TIR	-8,0 %	8,4 %	18,5 %	59,3 %	78,6 %	96,7 %	104,9 %
PRC	15 anos, 6 meses e 16 dias	6 anos, 4 meses e 27 dias	4 anos, 3 meses e 22 dias	1 ano, 5 meses e 20 dias	1 ano, 0 meses e 4 dias	0 anos, 8 meses e 23 dias	0 anos, 7 meses e 19 dias

3.5.6. Custos CQO

O principal objetivo da implementação e validação do método de TOC é a substituição do método de CQO pelo de TOC, pelo que é de elevada importância não só a viabilidade económica das análises de TOC como a comparação de custos dos dois métodos. Assim, estimaram-se os custos anuais do método de CQO em refluxo fechado (em pequena escala), para tal, consideram-se os custos com os tubos, englobando já os custos com o tratamento de resíduos, com os padrões, com a mão-de-obra e encargos associados. Assume-se que estes, à semelhança dos custos com as análises de TOC, se mantêm constantes.

A estimativa das horas de mão-de-obra realizou-se considerando 4 horas por dia. Na determinação do número de tubos anuais passou pela contabilização das análises de CQO realizadas no laboratório, dois padrões de controlo e o branco analisados diariamente (5 dias por

semana), a realização de uma curva de calibração por ano em cada uma das duas gamas de trabalho, a realização diária de duplicados de 10 % amostra analisadas, totalizando assim 7.642 tubos anuais, aos quais se adicionou mais uma margem de 1 % para eventuais necessidades de repetições. Em suma, estes valores traduzem-se na compra de 310 embalagens de 25 tubos cada e no número médio de 21 amostras diárias (nos 5 dias da semana). Considerando que as análises se realizam em simultâneo, estimou-se o total de 4 horas médias de mão-de-obra diária, desde a preparação das amostras até à leitura dos resultados. Obtendo-se assim os custos anuais apresentados na Tabela 3.69.

Tabela 3.69 – Custos CQO

Designação	Quantidade	Valor
Hidrogenoftalato de potássio	500 g	55 €
Embalagens de tubos CQO (25un cada)	310 un	20.956 €
Mão-de-obra	1560 h	7.020 €
Encargos sociais (23,75%)		1.667 €
Seguro (1%)		70 €
Alimentação		1.653 €
Custos Totais		31.421 €

Note-se que aqui não se estimou manutenção de equipamentos nem utilidades, atendendo a que tipicamente estes equipamentos são cedidos por contrato ao abrigo do consumo de tubos. No entanto, o reator onde se realiza a digestão em refluxo fechado e o espectrofotómetro são equipamentos que não exigem uma manutenção tão intensiva quanto o analisador de TOC. As utilidades nestes equipamentos dizem respeito apenas à eletricidade.

Nos custos anuais do método de CQO pode verificar-se que a parcela dos tubos possui um valor superior aos custos totais associado ao método de TOC (19.491 €) no ano com maiores custos, 2026.

Analisando os custos por análise, em 2017 prevê-se que uma análise de TOC custará 3,20 €, enquanto uma análise de CQO custa 4,11 €. Perante estes resultados confirma-se que o método de TOC é mais económico que o de CQO, representando uma redução de custos de 22 %.

3.5.7. Probabilidade de avaria prolongada

O risco de avaria prolongada não foi considerado crítico pelo laboratório, que tenciona manter o manter o método de CQO para a validação periódica da correlação TOC vs CQO. Neste contexto, em caso de avaria prolongada é retomada temporariamente a determinação do CQO, pelo que a probabilidade de avaria prolongada não foi determinada.

4. Conclusões

Os resultados do trabalho realizado, confirmam-se existir uma correlação adequada entre os ensaios de TOC e CQO nas matrizes estudadas. Esta correlação foi avaliada através de duas metodologias, uma com baseada na razão TOC vs CQO, metodologia A, e outra baseada no cálculo dos coeficientes de regressão linear, metodologia B. Verificou-se que o erro cometido na determinação do CQO, na maioria das amostras, a partir da correlação linear são inferiores. No entanto, os erros na determinação do CQO a partir da razão TOC vs CQO, são inferiores a 5%.

A quantificação de TOC no Efluente 1, exigiu um estudo de acidificação, no qual se verificou que a adição de ácido fosfórico até pH 5,0 permite a eliminação parcial do carbono inorgânico, cujos níveis de concentração, nesta amostra, por serem muito superiores aos do TOC, interferiam na sua determinação.

A validação do método de TOC, através da verificação de diversos parâmetros, nomeadamente, a gama de trabalho, linearidade, sensibilidade, limites analíticos, precisão, veracidade e seletividade, robustez e validação de *software*, foi concluída com sucesso. Esta validação interna foi confirmada na participação num ensaio interlaboratorial (IELAB – Wastewater Round II – Abril de 2016), no qual foi ensaiada uma amostra de efluente líquido com uma concentração de TOC de referência de 153,9 mgC/L, para a qual se obteve um valor de 148,1 mgC/L. Com um desvio padrão interlaboratorial de 11,54 mgC/L, o Z-score calculado foi de -0,5, sendo o resultado obtido considerado satisfatório.

O teste de homogeneidade de variâncias permitiu verificar que, nas gamas de trabalho estudadas, não existem diferenças significativas na dispersão observada, aquando da determinação de concentrações de TOC próximas dos limites das gamas de trabalho.

A linearidade das curvas de calibração, realizadas ao longo da validação, foi avaliada pelo coeficiente de determinação e por testes de significância para não linearidade, o que permitiu verificar que todas as curvas consideradas satisfazem os critérios de linearidade. Relativamente à sensibilidade, verificou-se através do declive de cada curva de calibração uma boa capacidade de distinguir pequenas quantidades de analito.

Os limites de detecção e quantificação foram determinados com base nos dados das curvas de calibração, em cada uma das gamas. Estes foram validados experimentalmente nas gamas de trabalho de TC e IC de mais baixa concentração, visto que os limites das restantes gamas são cobertos pela gama mais baixa. Estes valores encontram-se na Tabela 3.22.

A precisão do método, em condições de repetibilidade de precisão intermediária cumpre, os limites de repetibilidade e o coeficiente de variação é inferior a 2 % em todas as gamas de trabalho analisadas. A precisão intermediária é a que reflete melhor as variações que podem ocorrer dentro do laboratório num período longo de tempo, pelo que o CV inferior a 2 % é um indicador de uma boa precisão do método de ensaio.

A veracidade em termos de *bias* e a seletividade do método foram avaliadas através de testes de recuperação, que se verificou serem de elevada importância, pois permitiram verificar a interferência da concentração de IC no Efluente 1, bem como os desvios padrão destes testes nas amostras do processo de lavagem da pasta refletem a dificuldade do equipamento em analisar este tipo de matrizes. Nestas últimas o critério de aceitação cumpriu-se à custa de várias repetições, devido a análises de TOC prolongadas por parte do equipamento, bem como desvios padrão muito elevados. Nos efluentes, após a acidificação do Efluente 1, cumpriu-se o critério de recuperação de $100 \pm 10 \%$.

Quanto à robustez do método, verificou-se que a lavagem com água ultrapura é eficiente, que a realização de diluições por parte do amostrador automático passa no teste de significância para um nível de confiança de 95 %. O método não é robusto quando o catalisador de TC se encontra em estado de saturação.

A validação de *software* em Excel permitiu confirmar que os cálculos realizados pelo *software* do TOC-L estão corretos e podem ser utilizados.

As principais fontes de incertezas do método de ensaio verificaram-se ser a interpolação da curva de calibração e a precisão do método. No caso da gama de TC de 100-1000 mgC/L também a recuperação dá um contributo significativo às incertezas do método. O facto deste componente da incerteza ser significativo nesta gama de trabalho reflete a dificuldade do equipamento perante estas determinações, pois este foi avaliado pelas recuperações das amostras quantificadas nesta gama (Pasta 1 e 2). Os resultados da estimativa das incertezas encontram-se na Tabela 3.57.

Realizada uma avaliação económica do método de TOC para um período de estudo de 10 anos, verificam-se bons indicadores de rentabilidade, nomeadamente, VAL de 112.697 € para uma taxa de atualização de 8 %, TIR 59,3 % e um PRC de 1 ano, 5 meses e 20 dias. A maior sensibilidade deste projeto é a taxa de ocupação, ou seja, o número de análises de TOC a realizar por ano, sendo o projeto viável até uma TO de aproximadamente 23,6 %.

Avaliando os custos anuais do método de TOC e de CQO, verifica-se que a implementação e substituição do método de TOC pelo de CQO conduz a vantagens económicas.

O método de TOC foi validado pelo cumprimento dos critérios de aceitação dos vários parâmetros de validação considerados. Obtiveram-se coeficientes de correlação superiores a 0,9 na correlação TOC vs CQO das matrizes estudadas.

Na avaliação económica realizada confirmou-se a vantagem económica da implementação deste método através do custo por análise TOC de 3,20 €, enquanto uma análise de CQO custa 4,11 €, o que representa uma redução de custos de 22 %.

5. Trabalho Futuro

Potenciais trabalhos futuros no seguimento desta dissertação, seriam testar outras amostras de efluentes recolhidas em várias etapas do processo de tratamento do mesmo, implementar e validar analisadores de TOC *on-line* e encontrar uma correlação entre as análises de TOC e CBO.

A análise de TOC das amostras de efluentes acima referidas não se realizou devido à presença de partículas em suspensão, no entanto o CQO destas amostras é determinado no laboratório. O analisador TOC-L não veio equipado com o Kit de partículas em suspensão, pelo que teria interesse na presença deste Kit estabelecer a correlação para estas amostras, sendo objetivo da implementação e validação do método de TOC realizar análises de todas as amostras de efluentes e não apenas nos efluentes finais.

Atualmente, algumas indústrias optam pela utilização de um analisador de TOC *on-line*, que permite a determinação de TOC em tempo real, pois este é instalado no local onde a amostra é recolhida. Este equipamento permite eliminar o tempo de recolha e transporte das amostras, bem com a possibilidade de atuação imediata perante alguma anormalidade. Assim, seria de interesse a implementação de analisadores de TOC *on-line* nos efluentes finais e no final do processo de lavagem da pasta (Pasta 2), de modo a agir sobre as condições de branqueamento da pasta. Esta implementação iria requerer uma verificação que poderia ser realizada através do analisador de TOC no laboratório.

A literatura tem referenciado a correlação de TOC tanto com CQO como com CBO. Assim, sendo a análise de CBO realizada no laboratório aos efluentes finais, seria uma mais valia encontrar uma correlação TOC/CBO, visto cada análise de CBO demorar 5 dias para ser obtido o resultado, enquanto uma análise de TOC, pelo método da diferença, demora cerca de 10 minutos.

6. Referência Bibliográficas

- APA, I.P. – Agência Portuguesa do Ambiente, I.P. 2006. Documento de orientação para a implementação do PRTR Europeu, s.l.: APA, I.P.
- APA, I.P. – Agência Portuguesa do Ambiente, I.P. 2015. Tabela III – Outros Serviços Prestados, Tabela III – Outros Serviços prestados, s.l.: APA, I.P.
- APHA – American Public Health Association. 2012. 5310A Total Organic Carbon; 5310B Total High; 5310C Persulfate-Ultraviolet or Hrated-Persulfate Oxidation Method; 5310D Wet-Oxidation Method – Temperature Combustion Method - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22th Edition, Washigton
- Bajpai, P. 2012. Biotechnology for Pulp and Paper Processing - Chapter 2 Brief Description of the Pulp and Paper Making Process, USA
- Benedetti, S. 2012. Avaliação do teor de carbono orgânico total na qualidade da água: aplicação na radiofarmácia, São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
- Castro, A. 2010. Controlo da Qualidade e Validação de Métodos e Análise Química, s.l.: RELACRE
- Castro, P. 2009. Processos Químicos Industriais II - Papel e Celulose, São Paulo
- CCDR Alentejo – Coordenação e Desenvolvimento Regional do Alentejo. 2009. Tabela de Taxas, Évora, CCDR Alentejo
- CELPA. 2015. Boletim Estatístico da CELPA de 2014, Lisboa, CELPA - Associação da Indústria Papeleira
- CEN- Comité Europeu de Normalização. 1997. EN 1484 - Water analysis Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC), Brussels, CEN
- Clementino M., Neto P., Alencar J.2007. Carbono orgânico total: metodologia analítica e aplicações para indústria farmacêutica, Rev. Bras. Farm., 89(1), 2008
- Commision Implementing Decision. 2014. Official Journal of the european Union – L 284, Brussels
- Covinich, L. Bengoechea, D. Fenoglio, R. Area, M. 2014. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review, American Journal of Environmental Engineering 2014, 4(3): 56-70
- Damodaran, A. 2016. Cost of Capital by Sector (US) [Em linha]. Disponível em: http://pages.stern.nyu.edu/~adamodar/New_Home_Page/datafile/wacc.htm [Consultado em 31/08/2016]
- Diário da Republica número 176/98, 1ª série, DL 236/98, Anexo XVIII. 1998. Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais
- DOQ-CGCRE-008. 2007. Orientação sobre a Validação de Métodos de Ensaio Químicos, s.l.: INMETRO
- DOQ-CGCRE-008. 2011. Orientação sobre a Validação de Métodos Analíticos, s.l.: INMETRO
- Eurachem/CITAC Guide CG 4. 2012. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, s.l.: Third Edition, SLR Ellison (LGC, UK); A Williams (UK)
- Fernandes, L. 2011. Tratamento de efluentes da indústria de celulose por processos biológicos e químicos, Vila Real, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- Ferreira, P. 2000. Estudos de Pastas Kraft de Eucalyptus globulus: Características Estruturais e Aptidão Papeleira, Coimbra, Universidade de Coimbra
- Florescu, D, Iordache, A. Costinel, D. Horj, E. Ionete, R. Culea, M. 2011. Validation Procedure For Assessing The Total Organic Carbon In Water Samples, Romanian Journal of Physics, Vol. 58, Nos. 1–2, P. 211–219, Bucharest, 2013
- GE – General Electric Company. 2008a. The Sievers InnovOx TOC Analyzer: Compliance with DIN/ISO/CEN EN 1484 Cellulose Performance Criteria, s.l.: GE Power & Water
- GE – General Electric Company. 2008b. New Wet Chemical Oxidation Process for Total Organic Carbon (TOC) Analysis, s.l.: GE Power & Water
- GE – General Electric Company. 2015a. Sievers Innocox Laboratory TOC Analyzers for organics monitoring. s.l.: GE Power & Water
- GE – General Electric Company. 2015b. Correlating Total Organic Carbon (TOC) to

Biochemical (BOD₅) and Chemical Oxygen Demand (COD), s.l.: GE Power & Water

INCM – Imprensa Nacional Casa da Moeda, S.A. 2012. Diário da Republica, despacho nº 14159/2012, DR 2.^a Série – Nº 211 – 31 de outubro de 2012, Lisboa, INCM

INE – Instituto Nacional de Estatística. 2015. Estatísticas do Comercio Internacional 2014, Lisboa, Instituto Nacional de Estatística, I.P., ISSN 0873-0687

Instituto Português da Qualidade (IPQ). 2012. Vocabulário Internacional de Metrologia – Conceitos fundamentais e gerais e termos associados, Caparica

IPBeja (Laboratório de Controle de Qualidade de Águas e Águas Residuais). 2013. Tabela de Preços de Análises Físico-químicas Referentes a Águas e Águas Residuais (Urbanas e Industriais), Beja, Escola Superior Agraria - Instituto Politécnico de Beja

IPQ – Instituto Português da Qualidade. 2012. VIM – Vocabulário Internacional de Metrologia – Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados, Caparica, 1^a edição IPQ

ISO 15705. 2002. Water quality – Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) – small-scale sealed-tube method, Switzerland, ISO

ISO 5667-3. 1994. Water quality – Guidance on the preservation and handling of samples, Switzerland, ISO

ISO 5725. 1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results (Parts 1 – 6)

ISO 6060. 1989. Water quality – Determination of the chemical oxygen demand, Switzerland, ISO

ISO 8466-1.1990. Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function, Switzerland, ISO

ISO 8466-2. 2001. Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions, Switzerland, ISO

ISO/IEC 17025. 2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, Switzerland, ISO

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. 2009. Atomic weights of the elements 2007, Pure Appl. Chem., Vol. 81, No. 11, pp. 2131–2156

JCGM 100. 2008. GUM - Guide to the expression of uncertainty in measurement, s.l.: JCGM – Joint Committee for Guides in Metrology

Melo, J., Medeiros, J., Marques, R., Andrade, A. 2011. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, Estudo das Características do Licor Negro, Vol. 3, Nº 1 - ISSN 2176-7270

Reis, J. 2015. Projeto II Estimativa do Investimento e Avaliação Económica, Universidade Nova de Lisboa

RELACRE. 2000. Guia RELACRE 13 – Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química, s.l.: RELACRE

RELACRE. 2002. *Guia Eurachem/RELACRE 1 Exemplos de Cálculos de Incertezas*, s.l.: RELACRE

Shimadzu. 2014a. Sum Parameter Applications (Release 2) - Chapter 1. Environmental analysis, Dulsburg, Shimadzu Europa GmbH

Shimadzu. 2014b. Total Organic Carbon Analyzer TOC-L, Japan, Shimadzu Corporation

Shimadzu. 2014c. Sum Parameter Applications (Release 2) - Chapter 5. TOC in daily practice, Dulsburg, Shimadzu Europa GmbH

Souto, R., Brandão, F., Pinto, M., Mourão, M. 2014. Estudo Comparativo de Modelos de Determinação da Alcalinidade em Amostras de Água Subterrânea, Belo Horizontem, XVIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas

The Navigator Company. 2016. Relatório e contas 2015, Lisboa, The Navigator Company

Tran, H. *et al.* 2015. The Kraft Chemical Recovery Process, Toronto, Pulp & Paper Centre University of Toronto

Wansbrough, H. *et al.* 2002. The Pulp and Paper Industry, New Zealand, Scion – New Zealand Forest Research Institute Limited

Yousefian, S. 2000. Identification of Types of Compounds Responsible of COD, TOC and Color in Bleached Kraft Pulp Mill Effluents, Canada, University of Toronto

7. Apêndices

Apêndice 3

Tabela 7.1 – Dados da gama de trabalho TC 10-100 mgC/L para o teste de HV

i	x _i	y _{i,1}	y _{i,2}	y _{i,3}	y _{i,4}	y _{i,5}	y _{i,6}	y _{i,7}	y _{i,8}	y _{i,9}	y _{i,10}
1	10	46,5	40,2	46,8	40,8	41,6	41,7	42,4	41,6	40,8	40,5
2	15	64,1									
3	20	85,1									
4	30	85,1									
5	40	123,3									
6	50	164,0									
7	60	204,8									
8	70	244,7									
9	80	329,1									
10	100	406,7	398,7	410,5	413,3	414,8	409,0	410,5	417,0	413,3	416,2

Tabela 7.2 – Dados da gama de trabalho TC 30-300 mgC/L para o teste HV

i	x _i	y _{i,1}	y _{i,2}	y _{i,3}	y _{i,4}	y _{i,5}	y _{i,6}	y _{i,7}	y _{i,8}	y _{i,9}	y _{i,10}
1	30	123,5	125,3	121,3	123,3	120,4	122,0	118,7	119,7	124,8	120,6
2	45	185,3									
3	60	244,2									
4	90	378,3									
5	120	515,5									
6	150	641,1									
7	180	755,0									
8	210	899,8									
9	240	1028,3									
10	300	1266,0	1274,0	1268,7	1268,0	1277,0	1269,0	1274,0	1269,0	1272,0	1265,0

Tabela 7.3 – Dados da gama de trabalho TC 100-1000 mgC/L para o teste HV

i	x _i	y _{i,1}	y _{i,2}	y _{i,3}	y _{i,4}	y _{i,5}	y _{i,6}	y _{i,7}	y _{i,8}	y _{i,9}	y _{i,10}
1	100	406,9	405,6	412,3	410,3	408,4	420,6	403,6	408,0	420,8	417,6
2	150	618,7									
3	200	823,6									
4	300	1257,0									
5	400	1699,3									
6	500	2116,7									
7	600	2592,0									
8	700	3054,0									
9	800	3518,3									
10	1000	4289,0	4274,7	4279,0	4298,0	4278,0	4275,0	4274,0	4300,0	4297,0	4297,0

Tabela 7.4 – Dados gama de trabalho IC 20-200 mgC/L para o teste HV

i	x _i	y _{i,1}	y _{i,2}	y _{i,3}	y _{i,4}	y _{i,5}	y _{i,6}	y _{i,7}	y _{i,8}	y _{i,9}	y _{i,10}
1	20	72,6	72,5	72,7	79,8	73,9	74,3	74,1	77,0	76,0	77,3
2	30	108,8									
3	40	145,3									
4	60	221,4									
5	80	289,6									
6	100	374,7									
7	120	450,7									
8	140	526,5									
9	160	609,4									
10	200	774,2	766,8	773,0	769,30	774,4	771,1	770,1	778,4	781,0	776,2

Tabela 7.5 – Dados para o teste de HV da extensão da gama de trabalho IC 20-200 mgC/L: IC 5-20 mgC/L

i	x _i	y _{i,1}	y _{i,2}	y _{i,3}	y _{i,4}	y _{i,5}	y _{i,6}	y _{i,7}	y _{i,8}	y _{i,9}	y _{i,10}
1	5	20,2	19,2	19,4	19,5	20,3	21,9	22,4	19,4	22,6	22,6
2	10	41,8									
3	20	72,6	72,5	72,7	79,8	73,9	74,3	74,1	77,0	76,0	77,3

Tabela 7.6 – Dados gama de trabalho IC 50-500 mgC/L para teste HV

i	x _i	y _{i,1}	y _{i,2}	y _{i,3}	y _{i,4}	y _{i,5}	y _{i,6}	y _{i,7}	y _{i,8}	y _{i,9}	y _{i,10}
1	50	181,8	188,9	187,8	187,0	187,8	188,9	191,3	188,6	187,4	194,3
2	75	277,8									
3	100	370,6									
4	150	568,7									
5	200	774,4									
6	250	958,4									
7	300	1174,0									
8	350	1371,7									
9	400	1576,3									
10	500	1997,0	2005,0	2001,7	1997,0	2001,7	2011,7	2009,0	2004,0	2002,0	2001,0

Apêndice 4

Tabela 7.7 – LD e LQ das várias gamas de trabalho

Gama de trabalho (mgC/L)	TC 10-100		TC 30-300		TC 100-1000		IC 20-200		IC 50-500	
j	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
1	1,3	4,0	2,0	6,2	17,1	51,7	2,4	7,2	5,3	16,2
2	0,9	2,7	4,1	12,3	24,4	74,0	1,4	4,2	6,5	19,5
3	0,9	2,6	3,7	11,3	20,5	62,0	0,6	1,7	7,0	21,3
4	1,1	3,2	2,8	8,4	21,4	64,7	2,3	6,9	6,0	18,1
5	1,1	3,3	3,3	10,1	30,1	91,2	5,7	17,4	8,4	25,5
6	0,9	2,7	1,4	4,1	33,0	100,0	3,9	11,9	5,0	15,1
7	1,1	3,4	3,6	11,1	25,1	76,2	1,6	3,8	5,5	16,7
8	0,8	2,3	2,4	7,3	28,9	87,6	2,5	7,5	5,0	15,2
9	1,2	3,5	3,9	11,8	16,2	49,2	2,1	6,6	5,6	16,8
10	1,1	3,3	3,2	9,7	26,6	80,6	1,9	5,8	11,2	34,0
11	1,4	4,1	2,6	7,8	11,3	34,2	1,4	4,2	12,8	38,8
12	1,0	3,0	2,9	8,8	24,2	73,3	4,5	13,8	5,1	15,6
13	1,0	2,9	3,4	10,3	37,8	114,4	3,0	9,2	6,0	18,1
14	1,3	3,9	2,7	8,1	37,7	114,2	1,9	5,8	8,3	25,3
15	1,7	5,2	3,8	11,4	18,1	54,8	1,5	4,6	8,2	25,0
16	1,6	4,9	5,9	17,8	38,8	117,6	3,9	11,7	10,6	32,1
17	1,1	3,4	9,8	29,7	18,8	56,9	2,9	8,7	10,2	30,8
18	0,9	2,6	27,7	83,9	27,6	83,5	5,5	16,7	15,6	47,2
19	1,8	5,4	3,3	10,0	31,4	95,2	3,8	11,4	9,4	28,6
20	1,9	5,9	4,3	13,1	32,5	98,5	5,1	15,5	12,8	39,0
Média (mgC/L)	1,2	3,6	4,8	14,6	26,1	79,0	2,9	8,7	8,2	24,9
Máximo (mgC/L)	1,9	5,9	27,7	83,9	38,8	117,6	5,7	17,4	15,6	47,2
Mínimo (mgC/L)	0,8	2,3	1,4	4,1	11,3	34,2	0,5	1,7	5,0	15,1
S (mgC/L)	0,3	1,0	5,7	17,1	7,8	23,6	1,5	4,6	3,11	9,4

Apêndice 5

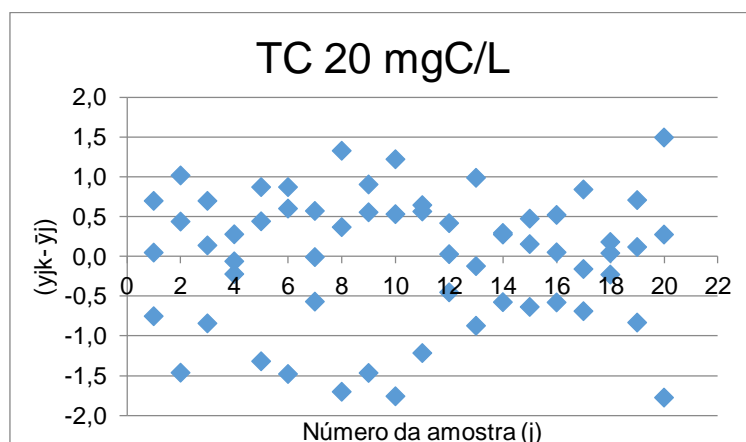


Figura 7.1 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 20% da gama TC 10-100 mgC/L

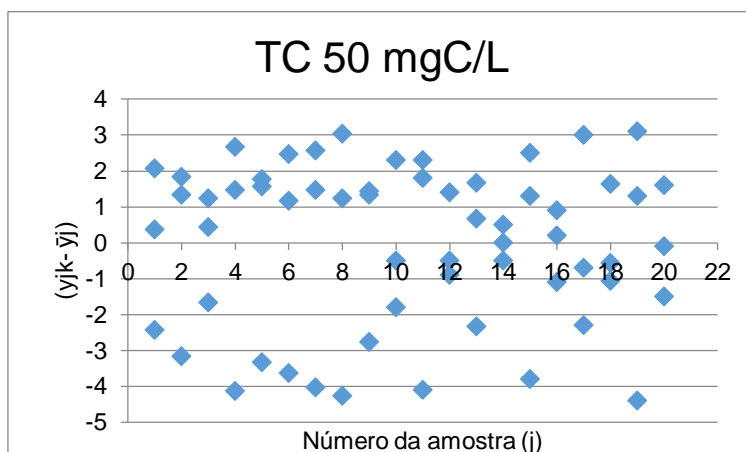


Figura 7.2 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 50% da gama TC 10-100 mgC/L

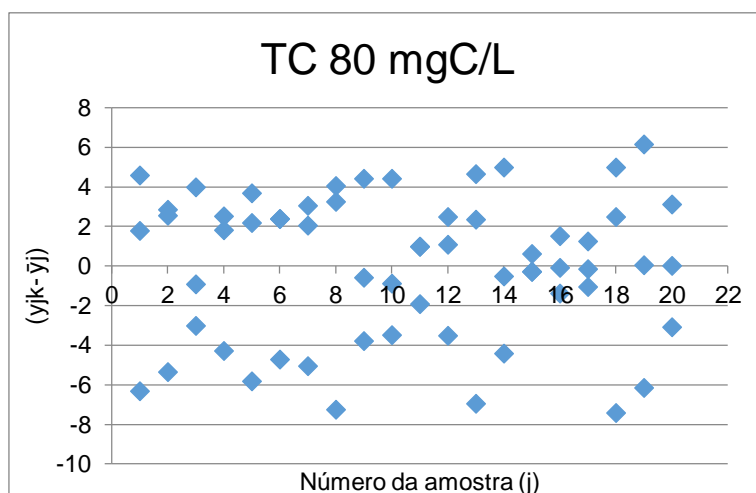


Figura 7.3 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 80% da gama TC 10-100 mgC/L

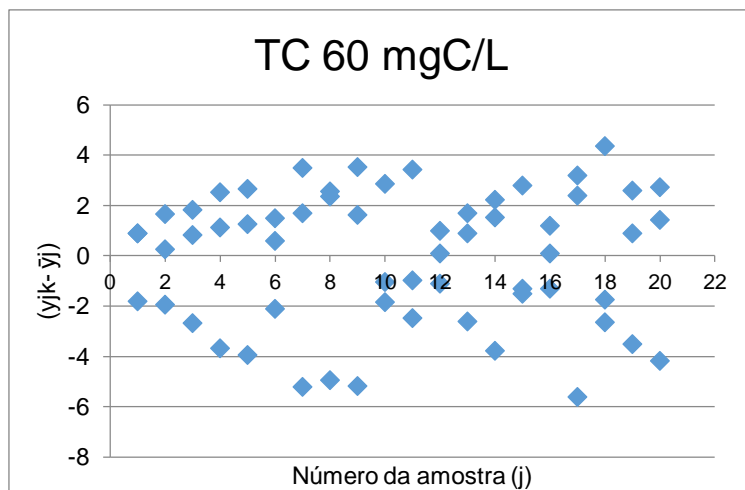


Figura 7.4 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 20% da gama TC 30-300 mgC/L

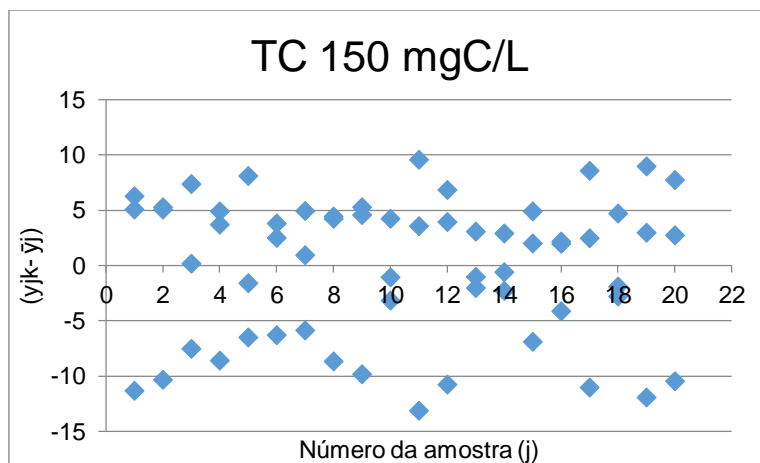


Figura 7.5 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 50% da gama TC 30-300 mgC/L

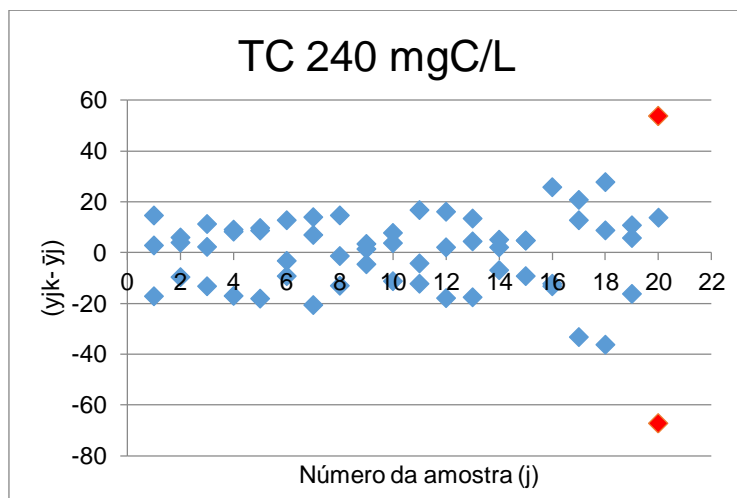


Figura 7.6 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 80% da gama TC 30-300 mgC/L

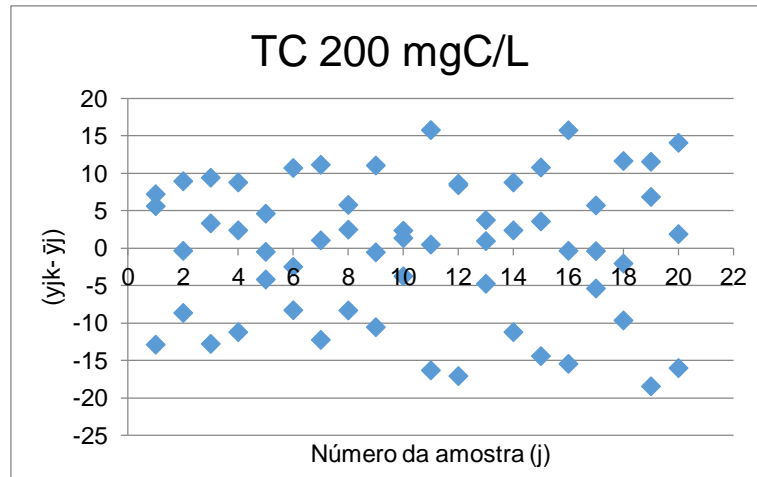


Figura 7.7 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 20% da gama TC 100-1000 mgC/L

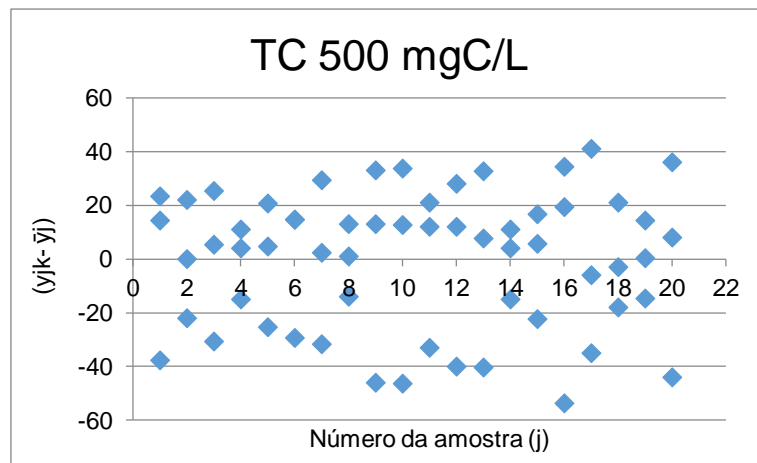


Figura 7.8 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 50% da gama TC 100-1000 mgC/L

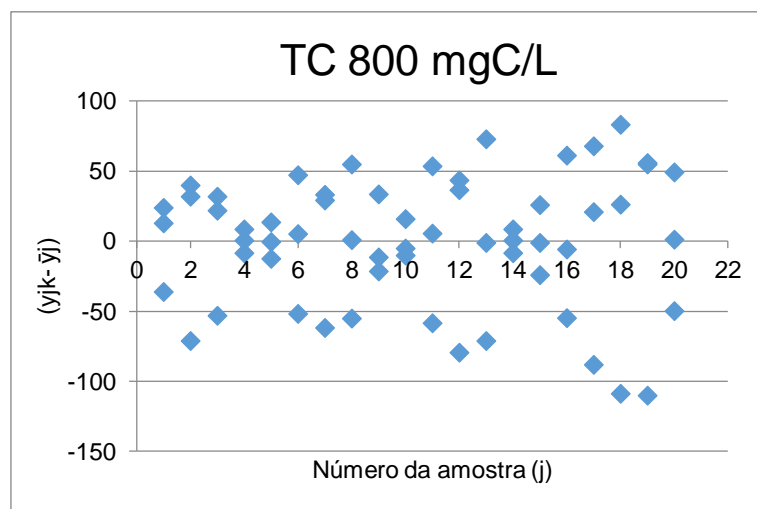


Figura 7.9 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 80% da gama TC 100-1000 mgC/L

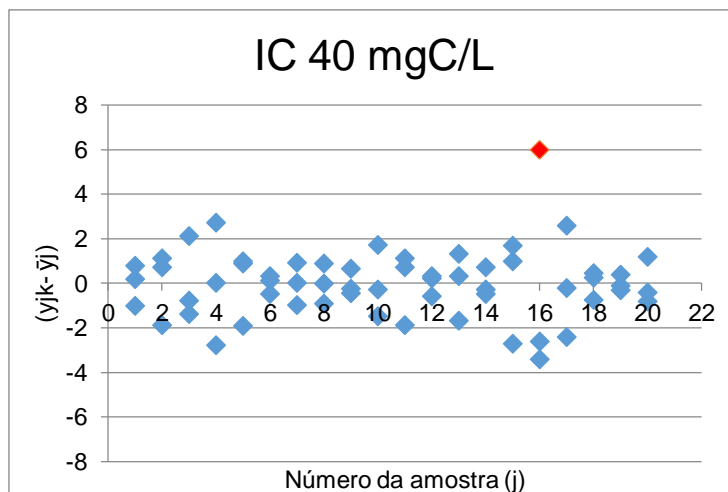


Figura 7.10 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 20% da gama IC 20-200 mgC/L

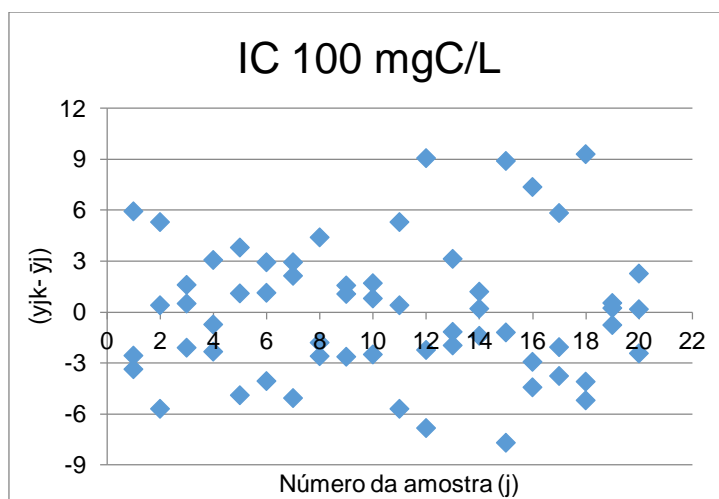


Figura 7.11 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 50% da gama IC 20-200 mgC/L

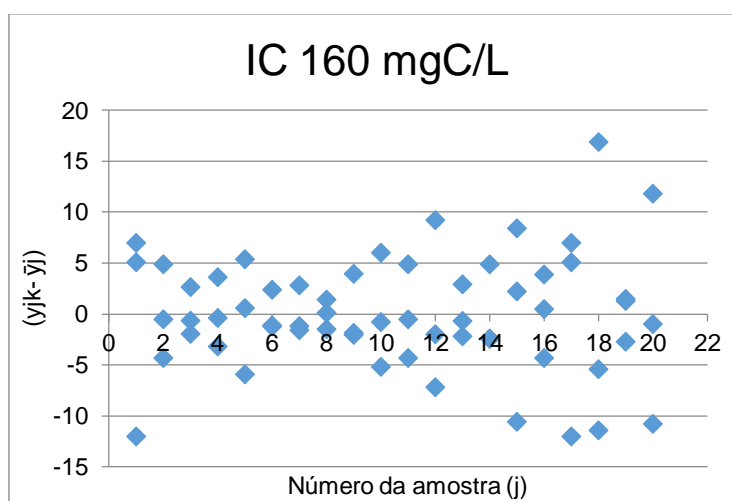


Figura 7.12 – $(y_{jk} - \bar{y}_j)$ no nível de concentração 80% da gama IC 20-200 mgC/L

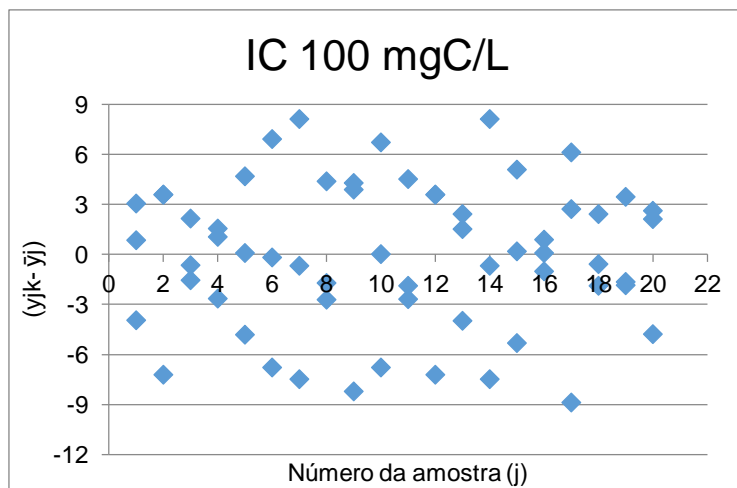


Figura 7.13 – $(y_{jk} - \bar{y}_i)$ no nível de concentração 20% da gama IC 50-500 mgC/L

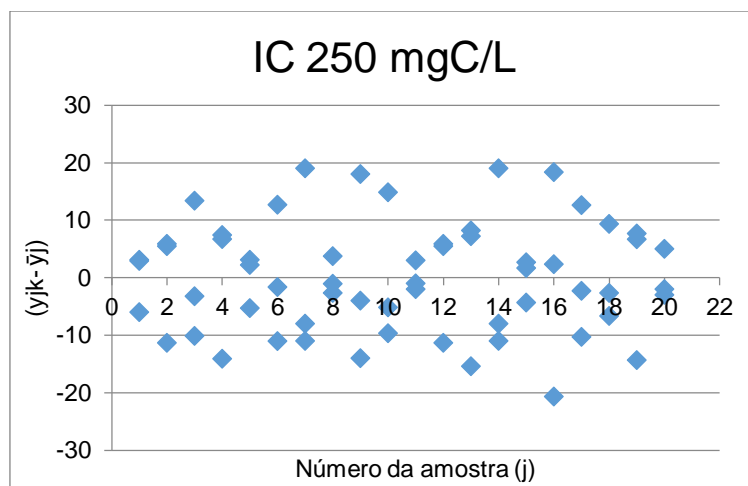


Figura 7.14 – $(y_{jk} - \bar{y}_i)$ no nível de concentração 50% da gama IC 50-500 mgC/L

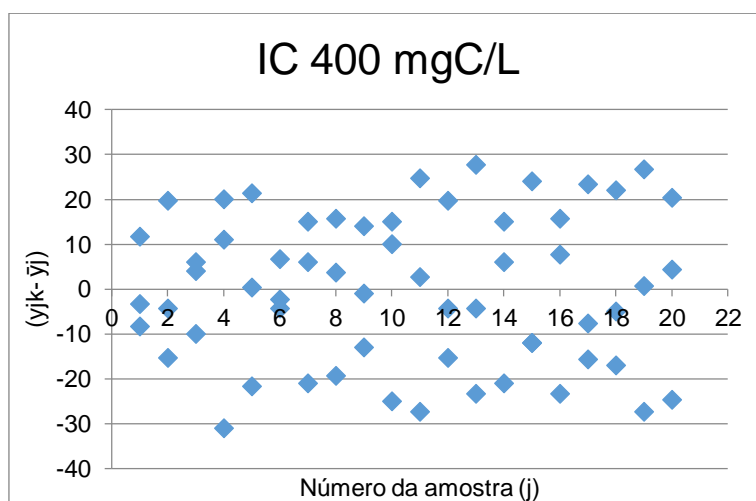


Figura 7.15 – $(y_{jk} - \bar{y}_i)$ no nível de concentração 80% da gama IC 50-500 mgC/L

Apêndice 6

Tabela 7.8 – Validação de curva de calibração

Nº	X (mgC/L)	Dil ASI	Área	Média Área	Dados do <i>Software</i> TOC-L	S Área	CV (%)																				
1	100	10	403,6	407,6	Conc: 100,0mg/L <table><tr><th>No.</th><th>Area</th><th>Inj. Vol.</th><th>Aut. Dil.</th><th>Ex.</th></tr><tr><td>1</td><td>403,6</td><td>50uL</td><td>10,00</td><td></td></tr><tr><td>2</td><td>413,7</td><td>50uL</td><td>10,00</td><td></td></tr><tr><td>3</td><td>405,6</td><td>50uL</td><td>10,00</td><td></td></tr></table> Acid Add. 0,000% Mean Area 407,6	No.	Area	Inj. Vol.	Aut. Dil.	Ex.	1	403,6	50uL	10,00		2	413,7	50uL	10,00		3	405,6	50uL	10,00		5,3	1,31
No.		Area	Inj. Vol.		Aut. Dil.	Ex.																					
1		403,6	50uL		10,00																						
2	413,7	50uL	10,00																								
3	405,6	50uL	10,00																								
2	10	413,7																									
3	10	405,6																									
1	200	5	820,7	829,3	Conc: 200,0mg/L <table><tr><th>No.</th><th>Area</th><th>Inj. Vol.</th><th>Aut. Dil.</th><th>Ex.</th></tr><tr><td>1</td><td>820,7</td><td>50uL</td><td>5,000</td><td></td></tr><tr><td>2</td><td>829,0</td><td>50uL</td><td>5,000</td><td></td></tr><tr><td>3</td><td>838,3</td><td>50uL</td><td>5,000</td><td></td></tr></table> Acid Add. 0,000% Mean Area 829,3	No.	Area	Inj. Vol.	Aut. Dil.	Ex.	1	820,7	50uL	5,000		2	829,0	50uL	5,000		3	838,3	50uL	5,000		8,8	1,06
No.		Area	Inj. Vol.		Aut. Dil.	Ex.																					
1		820,7	50uL		5,000																						
2	829,0	50uL	5,000																								
3	838,3	50uL	5,000																								
2	5	829																									
3	5	838,3																									
1	300	3,333	1242	1253	Conc: 300,0mg/L <table><tr><th>No.</th><th>Area</th><th>Inj. Vol.</th><th>Aut. Dil.</th><th>Ex.</th></tr><tr><td>1</td><td>1242</td><td>50uL</td><td>3,333</td><td></td></tr><tr><td>2</td><td>1260</td><td>50uL</td><td>3,333</td><td></td></tr><tr><td>3</td><td>1257</td><td>50uL</td><td>3,333</td><td></td></tr></table> Acid Add. 0,000% Mean Area 1253	No.	Area	Inj. Vol.	Aut. Dil.	Ex.	1	1242	50uL	3,333		2	1260	50uL	3,333		3	1257	50uL	3,333		9,6	0,77
No.		Area	Inj. Vol.		Aut. Dil.	Ex.																					
1		1242	50uL		3,333																						
2	1260	50uL	3,333																								
3	1257	50uL	3,333																								
2	3,333	1260																									
3	3,333	1257																									
1	400	2,5	1653	1675	Conc: 400,0mg/L <table><tr><th>No.</th><th>Area</th><th>Inj. Vol.</th><th>Aut. Dil.</th><th>Ex.</th></tr><tr><td>1</td><td>1653</td><td>50uL</td><td>2,500</td><td></td></tr><tr><td>2</td><td>1690</td><td>50uL</td><td>2,500</td><td></td></tr><tr><td>3</td><td>1681</td><td>50uL</td><td>2,500</td><td></td></tr></table> Acid Add. 0,000% Mean Area 1675	No.	Area	Inj. Vol.	Aut. Dil.	Ex.	1	1653	50uL	2,500		2	1690	50uL	2,500		3	1681	50uL	2,500		19,3	1,15
No.		Area	Inj. Vol.		Aut. Dil.	Ex.																					
1		1653	50uL		2,500																						
2	1690	50uL	2,500																								
3	1681	50uL	2,500																								
2	2,5	1690																									
3	2,5	1681																									
1	500	2	2104	2126	Conc: 500,0mg/L <table><tr><th>No.</th><th>Area</th><th>Inj. Vol.</th><th>Aut. Dil.</th><th>Ex.</th></tr><tr><td>1</td><td>2104</td><td>50uL</td><td>2,000</td><td></td></tr><tr><td>2</td><td>2148</td><td>50uL</td><td>2,000</td><td></td></tr><tr><td>3</td><td>2126</td><td>50uL</td><td>2,000</td><td></td></tr></table> Acid Add. 0,000% Mean Area 2126	No.	Area	Inj. Vol.	Aut. Dil.	Ex.	1	2104	50uL	2,000		2	2148	50uL	2,000		3	2126	50uL	2,000		22,0	1,03
No.		Area	Inj. Vol.		Aut. Dil.	Ex.																					
1		2104	50uL		2,000																						
2	2148	50uL	2,000																								
3	2126	50uL	2,000																								
2	2	2148																									
3	2	2126																									

Tabela 7.9 – Validação de curva de calibração (continuação)

Tabela 7.9 – Validação de curva de calibração (continuação)																																
Nº	X (mgC/L)	Dil ASI	Área	Média Área	Dados do Software TOC-L	S Área	CV (%)																									
1	600	1,667	2546	2569	Conc: 600,0mg/L <table><tr><th>No.</th><th>Area</th><th>Inj. Vol.</th><th>Aut. Dil.</th><th>Ex.</th></tr><tr><td>1</td><td>2546</td><td>50uL</td><td>1,667</td><td></td></tr><tr><td>2</td><td>2568</td><td>50uL</td><td>1,667</td><td></td></tr><tr><td>3</td><td>2594</td><td>50uL</td><td>1,667</td><td></td></tr></table> Acid Add. 0,000% Mean Area 2569	No.	Area	Inj. Vol.	Aut. Dil.	Ex.	1	2546	50uL	1,667		2	2568	50uL	1,667		3	2594	50uL	1,667		24,0	0,94					
No.		Area	Inj. Vol.		Aut. Dil.	Ex.																										
1		2546	50uL		1,667																											
2	2568	50uL	1,667																													
3	2594	50uL	1,667																													
2	1,667	2568																														
3	1,667	2594																														
1	700	1,429	2973	3002	Conc: 700,0mg/L <table><tr><th>No.</th><th>Area</th><th>Inj. Vol.</th><th>Aut. Dil.</th><th>Ex.</th></tr><tr><td>1</td><td>2973</td><td>50uL</td><td>1,429</td><td></td></tr><tr><td>2</td><td>3096</td><td>50uL</td><td>1,429</td><td>E</td></tr><tr><td>3</td><td>3033</td><td>50uL</td><td>1,429</td><td></td></tr><tr><td>4</td><td>2999</td><td>50uL</td><td>1,429</td><td></td></tr></table> Acid Add. 0,000% Mean Area 3002	No.	Area	Inj. Vol.	Aut. Dil.	Ex.	1	2973	50uL	1,429		2	3096	50uL	1,429	E	3	3033	50uL	1,429		4	2999	50uL	1,429		30,1	1,00
No.		Area	Inj. Vol.		Aut. Dil.	Ex.																										
1		2973	50uL		1,429																											
2	3096	50uL	1,429	E																												
3	3033	50uL	1,429																													
4	2999	50uL	1,429																													
2	1,429	3033																														
3	1,429	2999																														
1	800	1,25	3390	3461	Conc: 800,0mg/L <table><tr><th>No.</th><th>Area</th><th>Inj. Vol.</th><th>Aut. Dil.</th><th>Ex.</th></tr><tr><td>1</td><td>3390</td><td>50uL</td><td>1,250</td><td></td></tr><tr><td>2</td><td>3493</td><td>50uL</td><td>1,250</td><td></td></tr><tr><td>3</td><td>3501</td><td>50uL</td><td>1,250</td><td></td></tr></table> Acid Add. 0,000% Mean Area 3461	No.	Area	Inj. Vol.	Aut. Dil.	Ex.	1	3390	50uL	1,250		2	3493	50uL	1,250		3	3501	50uL	1,250		61,9	1,79					
No.		Area	Inj. Vol.		Aut. Dil.	Ex.																										
1		3390	50uL		1,250																											
2	3493	50uL	1,250																													
3	3501	50uL	1,250																													
2	1,25	3493																														
3	1,25	3501																														
1	900	1,111	3907	3953	Conc: 900,0mg/L <table><tr><th>No.</th><th>Area</th><th>Inj. Vol.</th><th>Aut. Dil.</th><th>Ex.</th></tr><tr><td>1</td><td>3907</td><td>50uL</td><td>1,111</td><td></td></tr><tr><td>2</td><td>3954</td><td>50uL</td><td>1,111</td><td></td></tr><tr><td>3</td><td>3998</td><td>50uL</td><td>1,111</td><td></td></tr></table> Acid Add. 0,000% Mean Area 3953	No.	Area	Inj. Vol.	Aut. Dil.	Ex.	1	3907	50uL	1,111		2	3954	50uL	1,111		3	3998	50uL	1,111		45,5	1,15					
No.		Area	Inj. Vol.		Aut. Dil.	Ex.																										
1		3907	50uL		1,111																											
2	3954	50uL	1,111																													
3	3998	50uL	1,111																													
2	1,111	3954																														
3	1,111	3998																														
1	1000	1	4192	4275	Conc: 1000mg/L <table><tr><th>No.</th><th>Area</th><th>Inj. Vol.</th><th>Aut. Dil.</th><th>Ex.</th></tr><tr><td>1</td><td>4192</td><td>50uL</td><td>1,000</td><td></td></tr><tr><td>2</td><td>4271</td><td>50uL</td><td>1,000</td><td></td></tr><tr><td>3</td><td>4361</td><td>50uL</td><td>1,000</td><td></td></tr></table> Acid Add. 0,000% Mean Area 4275	No.	Area	Inj. Vol.	Aut. Dil.	Ex.	1	4192	50uL	1,000		2	4271	50uL	1,000		3	4361	50uL	1,000		84,6	1,98					
No.		Area	Inj. Vol.		Aut. Dil.	Ex.																										
1		4192	50uL		1,000																											
2	4271	50uL	1,000																													
3	4361	50uL	1,000																													
2	1	4271																														
3	1	4361																														

8. Anexos

Anexo 1

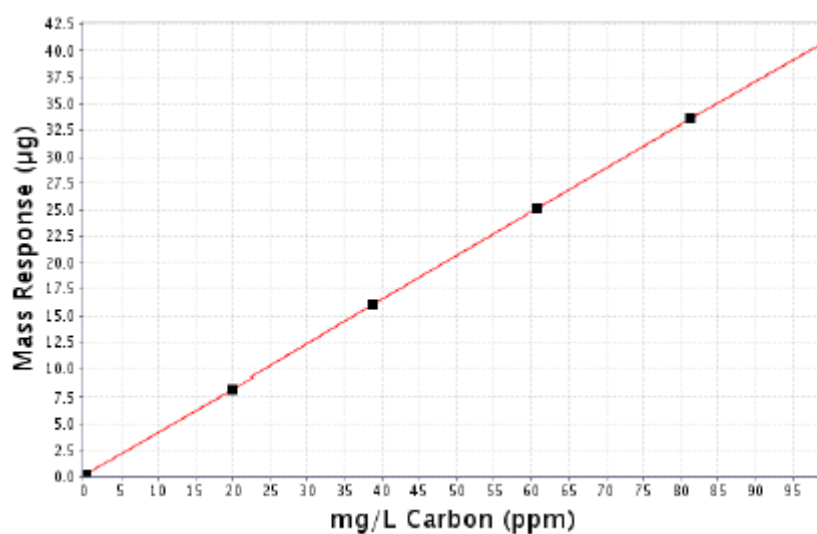
Calibração linear de IC de 0-100 mgC/L e TC 10-100 mgC/L

InnovOx Calibration Result



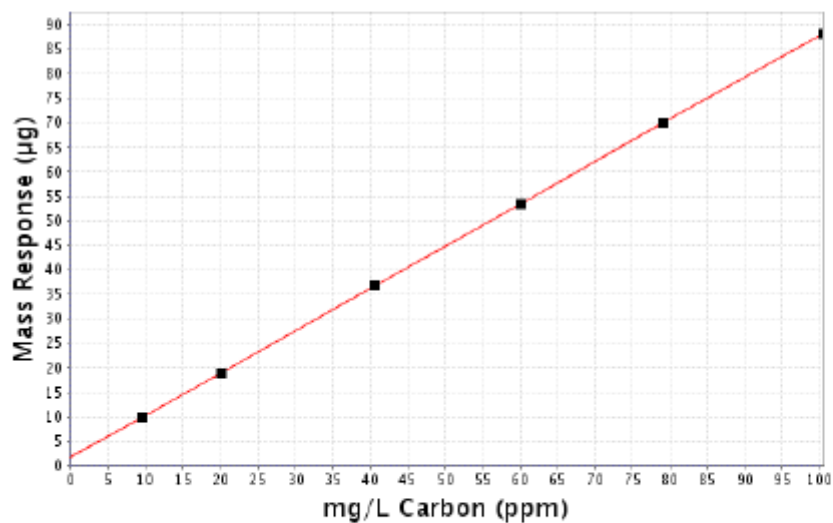
IC Calibration				
	Expected	Measured	RSD	Adjusted
Reagent Water	N/A	0.64 ppm	N/A	N/A
100 ppm	20.0 ppm	19.9 ppm	1.61%	19.9 ppm
100 ppm	40.0 ppm	38.4 ppm	4.07%	38.7 ppm
100 ppm	60.0 ppm	60.2 ppm	3.11%	60.7 ppm
100 ppm	80.0 ppm	80.5 ppm	4.92%	81.3 ppm
100 ppm	100 ppm	97.9 ppm	1.32%	99.0 ppm
R ²	1.000			

	Slope	Intercept
0.00 ppm - 100 ppm	1217	-0.26



TOC Calibration				
	Expected	Measured	RSD	Adjusted
100 ppm	10.0 ppm	11.5 ppm	1.72%	9.63 ppm
100 ppm	20.0 ppm	22.4 ppm	4.65%	20.1 ppm
100 ppm	40.0 ppm	43.7 ppm	1.42%	40.7 ppm
100 ppm	60.0 ppm	63.7 ppm	0.43%	60.1 ppm
100 ppm	80.0 ppm	83.5 ppm	0.69%	79.2 ppm
100 ppm	100 ppm	105 ppm	2.23%	100 ppm
R ²	1.000			

	Slope	Intercept
10.0 ppm - 100 ppm	580	-3.49



Calibration Started: Apr 12, 2016 10:00:48
Calibration Ended: Apr 12, 2016 17:14:02

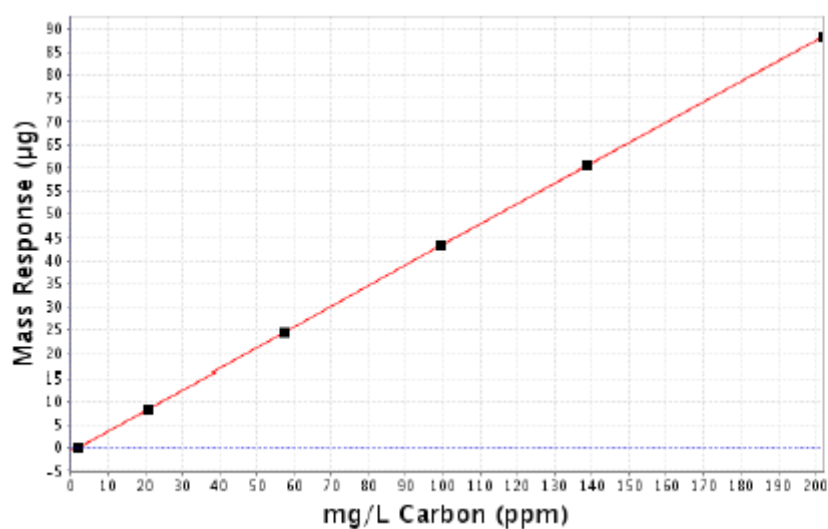
Calibração linear de IC de 0-200 mgC/L e TC 100-1000 mgC/L

InnovOx Calibration Result



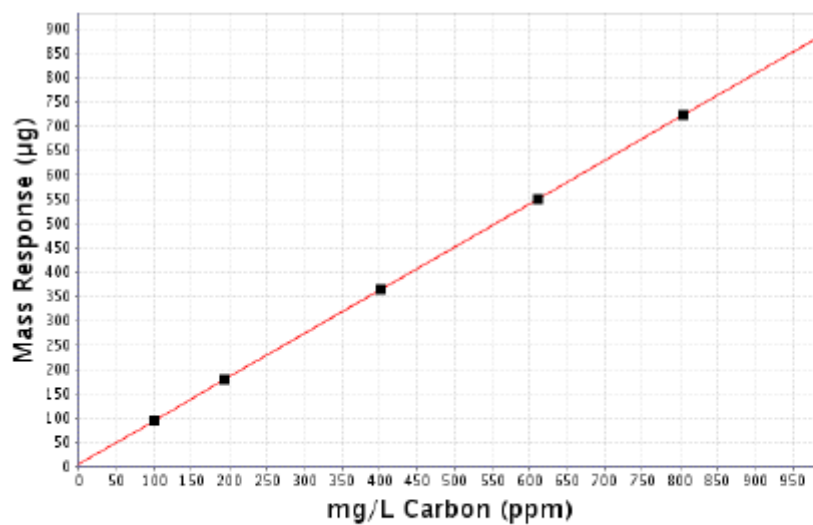
IC Calibration				
	Expected	Measured	RSD	Adjusted
Reagent Water	N/A	0.50 ppm	N/A	N/A
200 ppm	20.0 ppm	20.3 ppm	14.2%	20.7 ppm
200 ppm	60.0 ppm	58.9 ppm	6.10%	57.3 ppm
200 ppm	100 ppm	103 ppm	2.59%	99.3 ppm
200 ppm	140 ppm	145 ppm	1.80%	139 ppm
200 ppm	200 ppm	212 ppm	1.76%	202 ppm
R ²	0.999			

	Slope	Intercept
0.00 ppm - 200 ppm	1134	1.58



TOC Calibration				
	Expected	Measured	RSD	Adjusted
1000 ppm	100 ppm	112 ppm	4.17%	99.2 ppm
1000 ppm	200 ppm	212 ppm	2.54%	193 ppm
1000 ppm	400 ppm	434 ppm	0.66%	401 ppm
1000 ppm	600 ppm	660 ppm	0.00%	611 ppm
1000 ppm	800 ppm	867 ppm	0.58%	805 ppm
1000 ppm	1000 ppm	1064 ppm	0.51%	990 ppm
R ²	0.999			

	Slope	Intercept
100 ppm - 1000 ppm	561	-4.88



Calibration Started: Apr 13, 2016 10:38:38
Calibration Ended: Apr 13, 2016 17:29:24

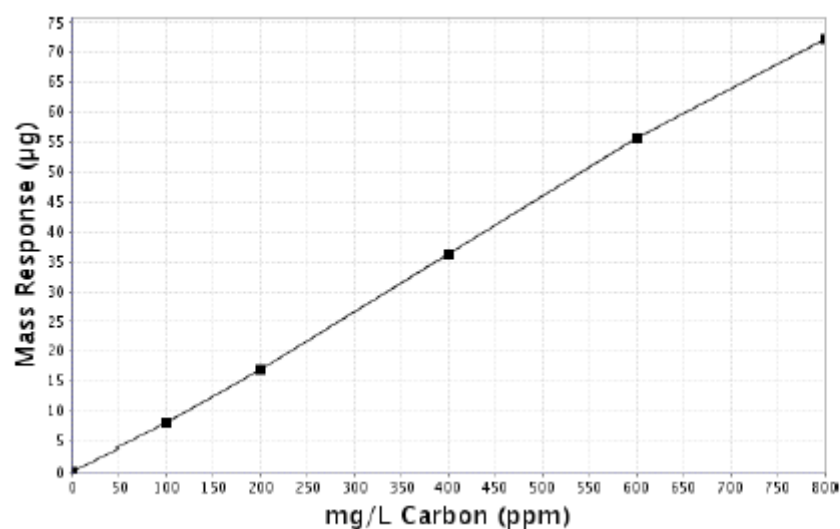
Calibração por enquadramento de IC de 0-800 mgC/L e TC 1000-10000 mgC/L

InnovOx Calibration Result



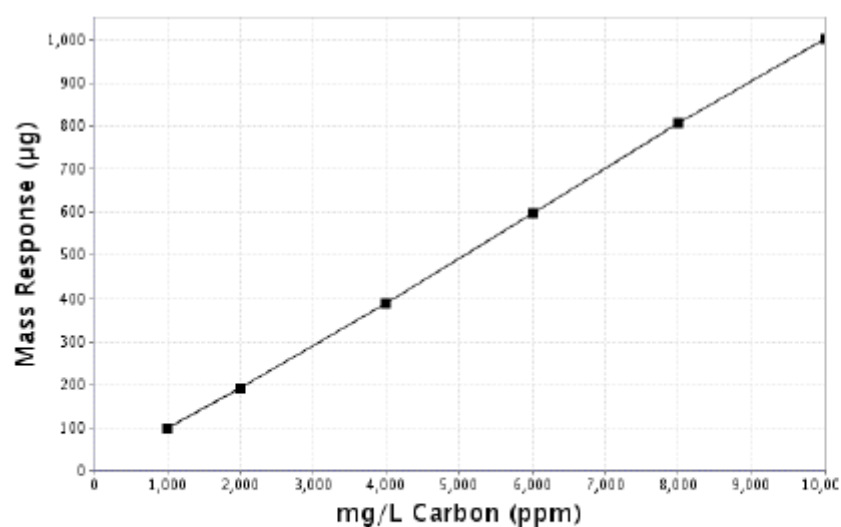
IC Calibration				
	Expected	Measured	RSD	Adjusted
Reagent Water	N/A	5.62 ppm	N/A	N/A
100 ppm	100 ppm	194 ppm	0.00%	100 ppm
200 ppm	200 ppm	404 ppm	3.90%	200 ppm
400 ppm	400 ppm	870 ppm	4.82%	400 ppm
600 ppm	600 ppm	1338 ppm	11.8%	600 ppm
800 ppm	800 ppm	1736 ppm	12.3%	800 ppm

	Slope	Intercept
0.00 ppm - 100 ppm	637	-2.99
100 ppm - 200 ppm	570	7.92
200 ppm - 400 ppm	515	26.4
400 ppm - 600 ppm	513	27.6
600 ppm - 800 ppm	603	-72.4



TOC Calibration				
	Expected	Measured	RSD	Adjusted
1000 ppm	1000 ppm	1167 ppm	2.59%	1000 ppm
2000 ppm	2000 ppm	2317 ppm	1.97%	2000 ppm
4000 ppm	4000 ppm	4638 ppm	7.37%	4000 ppm
6000 ppm	6000 ppm	7167 ppm	1.63%	6000 ppm
8000 ppm	8000 ppm	9670 ppm	0.00%	8000 ppm
10000 ppm	10000 ppm	12032 ppm	0.00%	10000 ppm

	Slope	Intercept
1000 ppm - 2000 ppm	522	-11.0
2000 ppm - 4000 ppm	517	7.46
4000 ppm - 6000 ppm	474	336
6000 ppm - 8000 ppm	481	253
8000 ppm - 10000 ppm	509	-185



Calibration Started: Apr 14, 2016 11:15:28
 Calibration Ended: Apr 14, 2016 17:58:30